

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-511812

(43) 公表日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J	C 0 8 G 73/10 N T F
G 0 2 B 5/30		9514-2 H	G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	7724-2 K	G 0 2 F 1/1335 5 1 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 125 頁)

(21) 出願番号 特願平6-520386  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月21日  
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)9月26日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 4 4 4 5  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 4 1 9 1  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)10月27日  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 0 5 1 , 0 6 8  
 (32) 優先日 1993年4月21日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ ユニバーシティ オブ アクロン  
 アメリカ合衆国オハイオ州44313、アクロ  
 ン、イースト バクテル アベニュー  
 302  
 (72) 発明者 ハリス、フランク ダブリュ  
 アメリカ合衆国オハイオ州44313、アクロ  
 ン、ディーブウッド ドライブ 1879  
 (72) 発明者 チェング、ステフェン ゼット ディー  
 アメリカ合衆国オハイオ州44303、アクロ  
 ン、タミアミ トレイル 497  
 (74) 代理人 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負複屈折のポリイミド膜

## (57) 【要約】

液晶ディスプレイに有用な負の複屈折膜、およびポリイミド膜の負の複屈折性を制御する方法が開示される、該方法はポリイミド主鎖の剛性、線状性および対称性に影響を与えるポリイミドのジアミンおよび二無水物セグメント内の官能基を選択することによってポリイミドの面内配向度を制御することにより目標の複屈折量に合わせることができる。ポリイミド主鎖の剛性、線状性および対称性が高い程、ポリイミド膜の負複屈折値は高くなる。

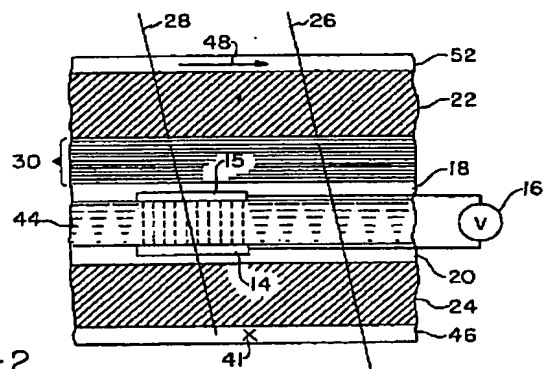


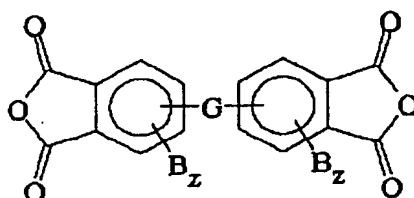
FIG.-2

BEST AVAILABLE COPY

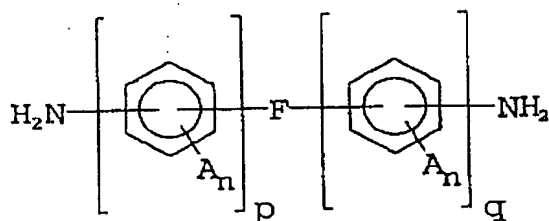
## 【特許請求の範囲】

1. 液晶ディスプレイの負複屈折層に使用され、0.001～0.2の負複屈折値を有し、下記の一般式(II)の芳香族二無水物と、一般式(III)のポリ芳香族ジアミンを有するタイプの可溶性ポリイミドの溶液から調製されたホモポリマー・ポリイミド膜：

(II)



(III)



〔式中のFおよびGは、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(Xはハロゲンである)。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基(RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ)、およびN(R)基(R基は前記定義のもの)から成る群から別々に選ぶ；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物(炭素原子数1～20を有するもの)から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル(フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ；

$z$  は、0～3の整数である；

$n$  は、0～4の整数である；および

$p$  および  $q$  は、それぞれ0～3および1～3の整数であり、 $p$  および  $q$  が1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである；そして膜の負複屈折値は、G、F、BおよびA、および $n$ 、 $p$ 、 $q$ および $z$ の値の選択によりポリイミドの面内配向度を制御することによって決定される、該面内配向度はポリイミド主鎖の剛性および線状性に影響を与え、ポリイミド主鎖の剛性および線状性が高い程、ポリイミドの負複屈折値の値が高くなる]。

2. 芳香族二無水物は、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、4, 4' -[4, 4' -イソプロピルイデンジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフェニル)N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-5, 5'-ビフェニル

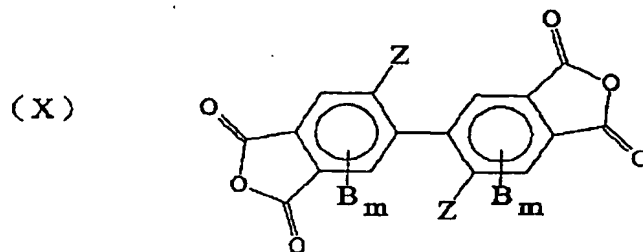
## ニルテトラカ

ルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第1項記載の膜。

3. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル

ルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第1項記載の膜。

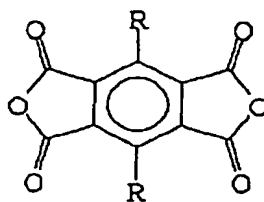
4. 芳香族二無水物が式(X) (式中のZは前記Bについて定義したものと同一の群から選ぶ、mは0~2の整数である) である請求の範囲第1項記載の膜：



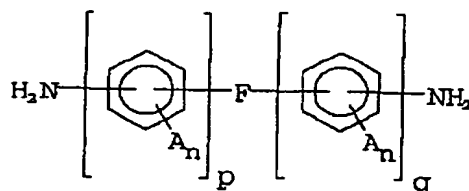
5. 二無水物は、2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4, 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選んだ請求の範囲第4項記載の芳香族二無水物。

6. 液晶ディスプレイの負複屈折層に使用され、0.001~0.2の負複屈折値を有し、下記の一般式(I)の芳香族二無水物と、一般式(III)の芳香族ジアミンを有するタイプの可溶性ポリイミドの溶液から調製されたホモポリマー・ポリイミド膜：

(I)



(III)



〔式中の各Rは、H、ハロゲン、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル（炭素原子数1～20を有するもの）から成る群から別々に選んだ置換基である；

Fは、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）から成る群から別々に選ぶ；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20を有するもの）から成る群から選ぶ；

nは、0～4の整数である；および

pおよびqは、それぞれ0～3および1～3の整数であり、pおよびqが1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである；そして膜の負複屈折値は、R、F、およびA、およびn、pおよびqの値の選択によりポリイミドの面内配向度を制御することによって決定される、該面内配向度はポリイミド主鎖の剛性および線状性に影響を与え、ポリイミド主鎖の剛性および線状性が

高い程、ポリイミドの負複屈折値の値が高くなる]。

7. 芳香族二無水物は、3, 6-ジフエニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(メチル)

ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブ  
ロモピロメルト酸二無水物および3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物から成  
る群から選んだ3, 6-二置換ピロメルト酸二無水物である請求の範囲第6項記  
載の膜。

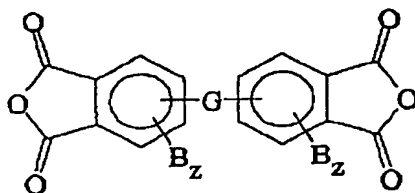
8. 芳香族ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、  
p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-  
メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミ  
ノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフエニル、4, 4'-ジアミノジフ  
エニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(  
4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4  
, 4'-ジアミノジフエニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、  
1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフ  
エノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4  
'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフエニル、4, 4'-ビス(3-アミノフ  
エノキシ)ビフエニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル  
]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1  
, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4-ジアミノジフエニルチオ  
エーテル、4, 4'-ジアミノジフエニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾ  
フエノン、3, 3'-ジアミノベンゾフエノン、1, 8-ジアミノナフタレン、  
1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピ  
リミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス(トリフルオロ  
メチル)-4, 4'-ジアミノビフエニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジ  
アミノビフエニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフエニル、2,  
2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフエニル、2, 2  
'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフエニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'

ージアミノビフェニル、2, 2' -ジカルボアルコキシ-4, 4' -ジアミノビフェニルおよび2, 2' -ジカルボアルコキシ-6, 6' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第6項記載の膜。

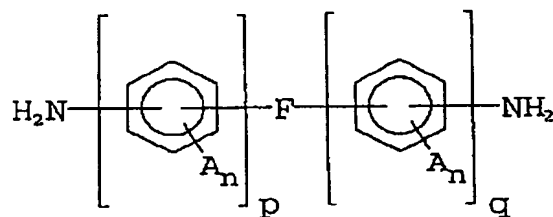
9. 0. 001~0. 2の負複屈折値を有し、下記の一般式(II)の少なく

とも1つの芳香族二無水物と、一般式(III)の少なくとも1つのポリ芳香族ジアミンを有するタイプの可溶性ポリイミドの溶液から調製して：

(II)



(III)



〔式中のFおよびGは、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(Xはハロゲンである)。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基(RはH、炭素原子数1~20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ)、およびN(R)基(R基は前記定義のもの)から成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物(炭素原子数1~20)から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル(フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化



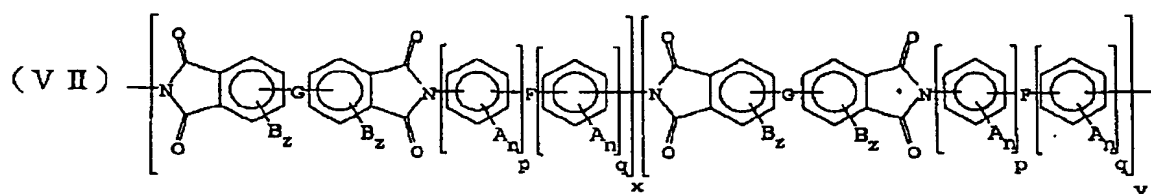
アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ；

$z$  は、0～3の整数である；

$n$  は、0～4の整数である；および

$p$  および  $q$  は、それぞれ0～3および1～3の整数であり、 $p$  および  $q$  が1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである]；

式(VII)のコポリイミドを生成することを特徴とする液晶ディスプレイの負複屈折層に使用するコポリイミド膜：



[式中の  $x$  は100から0へと変わるが、 $y$  はそれに対応して0から100へと変わる；そして膜の負複屈折値は、 $G$ 、 $F$ 、 $B$  および  $A$ 、および  $n$ 、 $p$ 、 $q$  および  $z$  の値の選択によりポリイミドの面内配向度を制御することによって決定される、該面内配向度はポリイミド主鎖の剛性および線状性に影響を与え、ポリイミド主鎖の剛性および線状性が高い程、ポリイミドの負複屈折値の値が高くなる]

。

10. 芳香族二無水物は、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、4, 4' -[4, 4' -イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフ

エニル) N-メチルアミン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェル) ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン

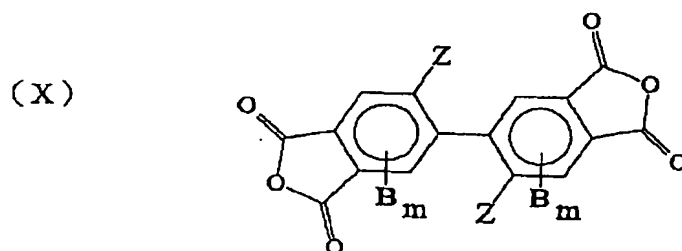
-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4' -5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス (トリクロロメチル) -4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス (トリブromoメチル) -4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2'-ビス (トリヨードメチル) -4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第9項記載の膜。

11. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1,

3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)

-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第9項記載の膜。

12. 芳香族二無水物が式(X) (式中のZは前記Bについて定義したものと同一の群から選ぶ、mは0~2の整数である) である請求の範囲第9項記載の膜：



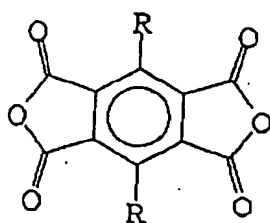
13. 二無水物は、2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4, 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビ

ス（トリクロロメチル）-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（トリブロモメチル）-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2'-ビス（トリヨードメチル）-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る請求の範囲第12項記載の膜。

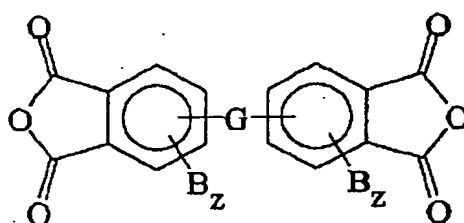
14. 0. 01~0. 2の負複屈折値を有し、一般式（I）の少なくとも1つの第1の芳香族二無水物と式（X）の少なくとも1つの第2の芳香族二無水物、

および式（III）の少なくとも1つのポリ芳香族ジアミンを有するタイプの可溶性ポリイミドノ溶液から調製して、生成される式（VIII）のコポリイミドを特徴とする液晶ディスプレイにおける負複屈折層用コポリイミド膜：

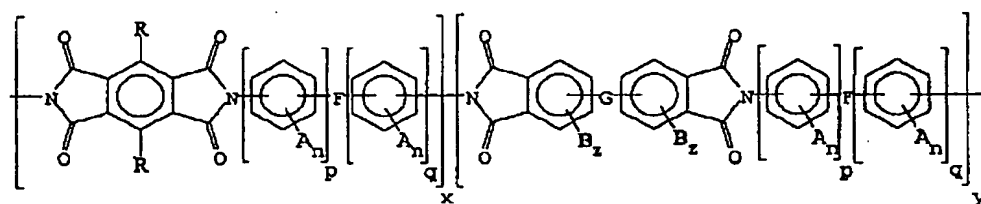
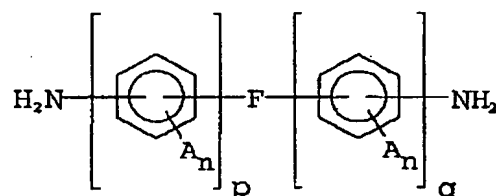
(I)



(X)



(III)



(VIII)

〔上式中の各Rは、H、フェニル、置換、フェニル、アルキル、および置換アルキル（炭素原子数）1～20を有するもの；

FおよびGは、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）か

ら成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20）から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ；

zは、0～3の整数である；

nは、0～4の整数である；および

pおよびqは、それぞれ0～3および1～3の整数であり、pおよびqが1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである；そしてxは100から0へと変わるが、yはそれに対応して0から100へと変わる；そして膜の負複屈折値は、G、F、BおよびA、およびn、p、qおよびzの値の選択によりポリイミドの面内配向度を制御することによって決定される、該面内配向度はポリイミド主鎖の剛性および線状性に影響を与え、ポリイミド主鎖の剛性および線状性が高い程、ポリイミドの負複屈折値の値が高くなる】。

15. 二無水物は、ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジフェニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス（トリフルオロメチル）ピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス（メチル）ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブromoピロメルト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニル

テトラカルボン酸二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エー

テル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物)、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸二無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフェニル)N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブromo-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリクロロチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブromoメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第14項記載の膜。

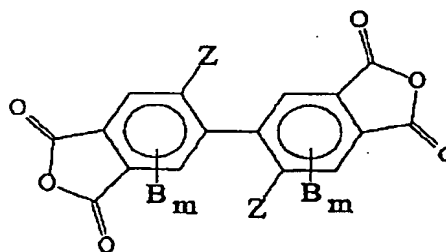
16. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ア

ミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビ

ス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第14項記載の膜。

17. 芳香族二無水物が式（X）（式中のZは前記Bについて定義したものと同一の群から選ぶ、mは0～2の整数である）である請求の範囲第14項記載の膜：

（X）



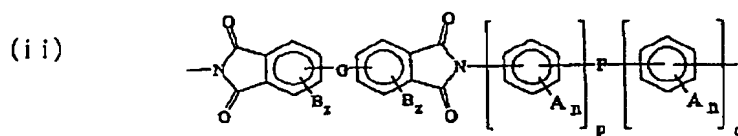
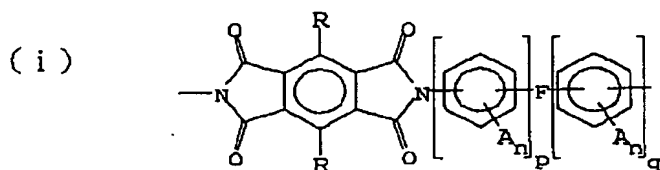
18. 二無水物は、2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4, 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（トリフルオロメチ



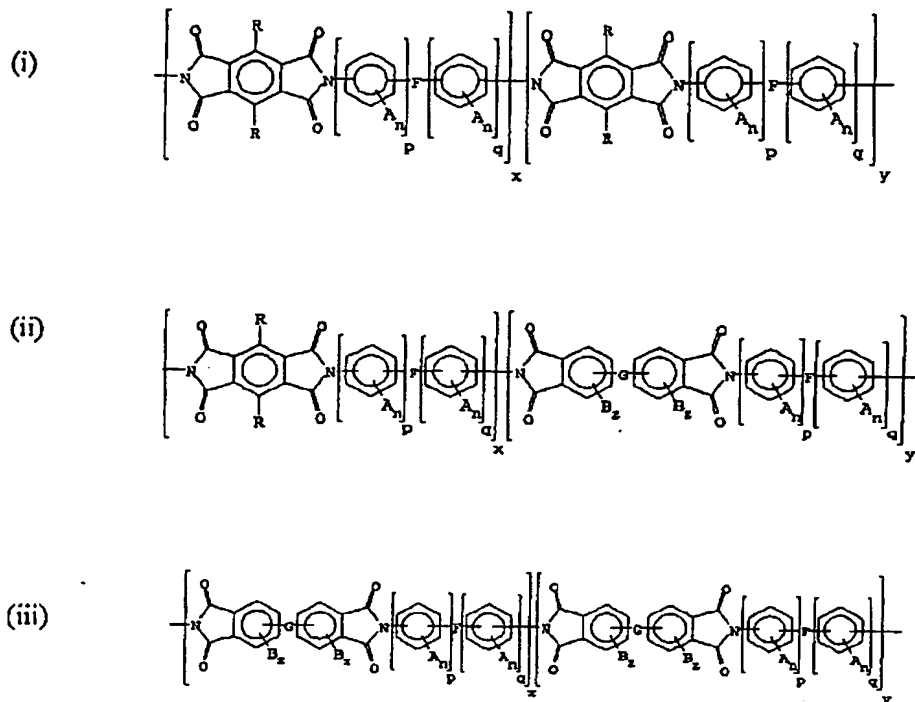
ル) - 4, 4', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - ビス(トリクロロメチル) - 4, 4' - 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - ビス(トリブロモメチル) - 4, 4', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2' - ビス(トリヨードメチル) - 4, 4', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る請求の範囲第17項記載の膜。

19. 液晶素子、少なくとも2つの光透過性複屈折膜、正の複屈折性をもった少なくとも1つの膜、負の複屈折性をもった少なくとも1つの別の膜、および該両膜が液晶素子と偏光板間に保持されるように配置された偏光板を有するタイプであって、負の複屈折性を有し下記の群(a)および(b)から選択される少なくとも1つの負のポリイミド薄膜から成ることを特徴とする液晶ディスプレイ：

(a) 式(i)および(ii)から成る群から選択する有機溶媒に可溶性のホモポリイミド膜：



(b) 式(i)、(ii)および(iii)から成る群から選択される有機溶媒に可溶性のコポリイミド膜：



〔上式中の各Rは、H、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル（炭素原子数1～20を有するもの）；

FおよびGは共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）から成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20）から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲ

ン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ；

zは、0～3の整数である；

nは、0～4の整数である；および

p および q は、それぞれ 0～3 および 1～3 の整数であり、p および q が 1 より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基は F である] ;そして x は 100 から 0 へと変わるが、y はそれに対応して 0 から 100 へと変わる]

。

20. 二無水物は、ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジフエニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス (トリフルオロメチル) ピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス (メチル) ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブromoピロメルト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' 3, 3' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフエニル) メタン二無水物、ビス (2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフエニル (メタン二無水物、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフエニル) プロパン二無水物、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフエニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフエニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフエニル) スルホン二無水物)、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデン-ジ (p-フエニレンオキシ)] ビス (フタル酸二無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフエニル) N-メチルアミン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフエニル) ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブromo-4, 4'-5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4, 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオ

ロー4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリクロロメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリブロモメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2' -ビス(トリヨードメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第19項記載のディスプレイ。

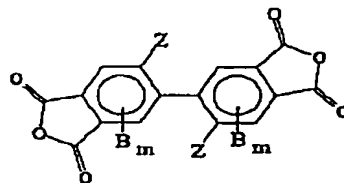
21. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジア

ミ

ノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第19項記載の膜。

22. 芳香族二無水物が式(X) (式中のZは前記Bについて定義したものと同一のものから選ぶ、mは0~2の整数である) である請求項19のディスプレイ:

(X)

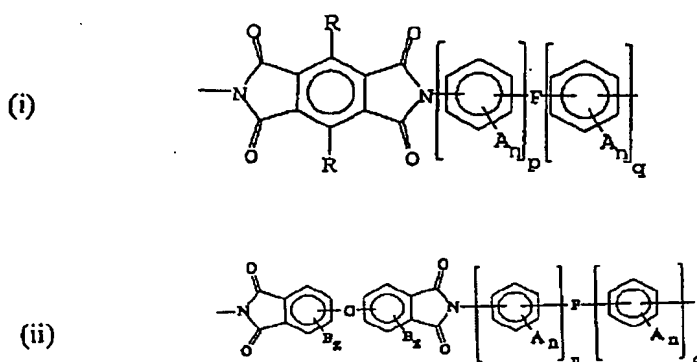


23. 二無水物は、2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4, 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選択する請求項22のディスプレイ。

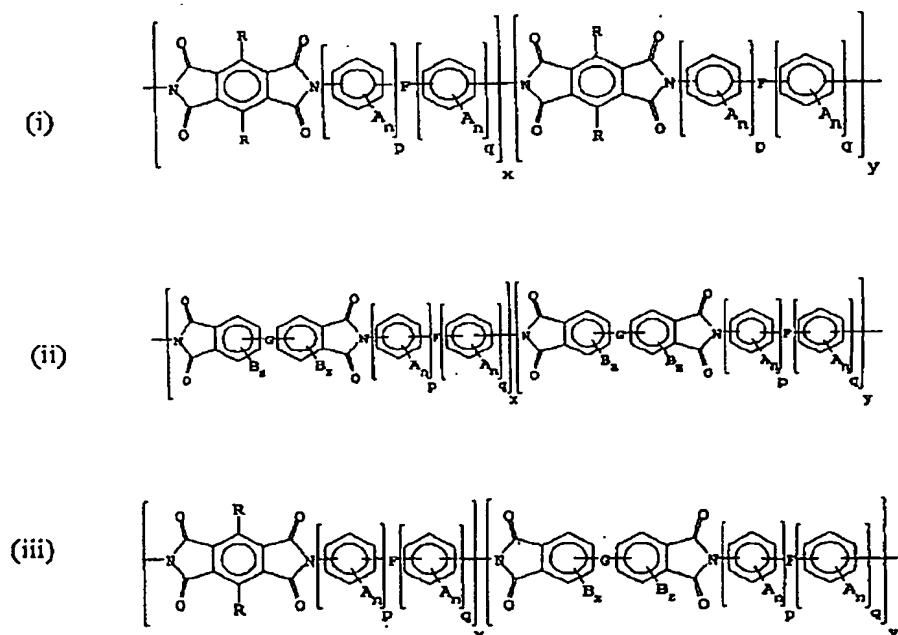
24. 偏光子層、検光子層、該偏光子層と検光子層間に配置された液晶層、該液晶層の第1の主表面に近接の第1の電極、液晶層の第2の主表面に近接の第2の電極、該第1および第2の電極は電極が電源へ接続されるときに液晶層間に電圧を印加するのに適した構成を有する、および偏光子層と検光子層の間に配置され、各々が第1の屈折率と第1の厚さを有する複数の第1の層と、該第1の層と交互に配置され各々が第2の屈折率と第2の厚さを有する複数の第2の層を含み、

第1および第2の屈折率および厚さの値は多層の位相遅れが予め決めた範囲の視角に渡ってホメオトロピックに整列された状態において液晶層の位相遅れと大きさは同じであるが符号が逆である構成の多層薄膜補償板を有し、負の複屈折性を有する該補償板内に少なくとも1つの負のポリイミド薄膜から成り、該ポリイミド薄膜が次の (a) および (b) の群から選択されることを特徴とする液晶ディスプレイ：

(a) 式 (i) および (ii) から成る群から選択する有機溶媒に可溶性のホモポリイミド膜：



(b) 式 (i)、(ii) および (iii) から成る群から選択される有機溶媒に可溶性のコポリイミド膜：



〔上式中の各Rは、H、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル（炭素原子数1～20を有するもの）；

FおよびGは共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）から成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20）から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ）；

zは、0～3の整数である；

nは、0～4の整数である；および

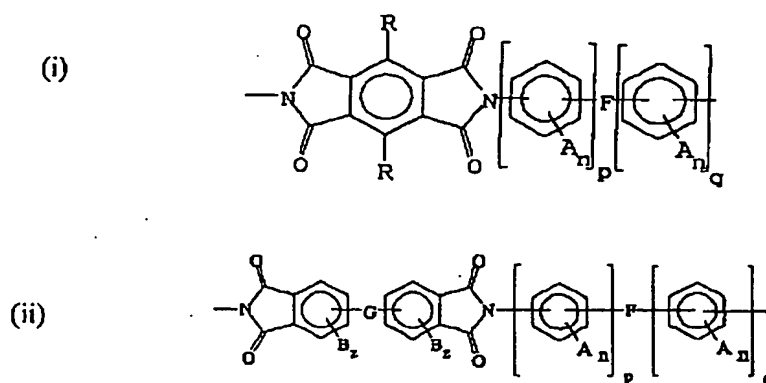
pおよびqは、それぞれ0～3および1～3の整数であり、pおよびqが1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである〕；そして

xは100から0へと変わるが、yはそれに対応して0から100へと変わる〕

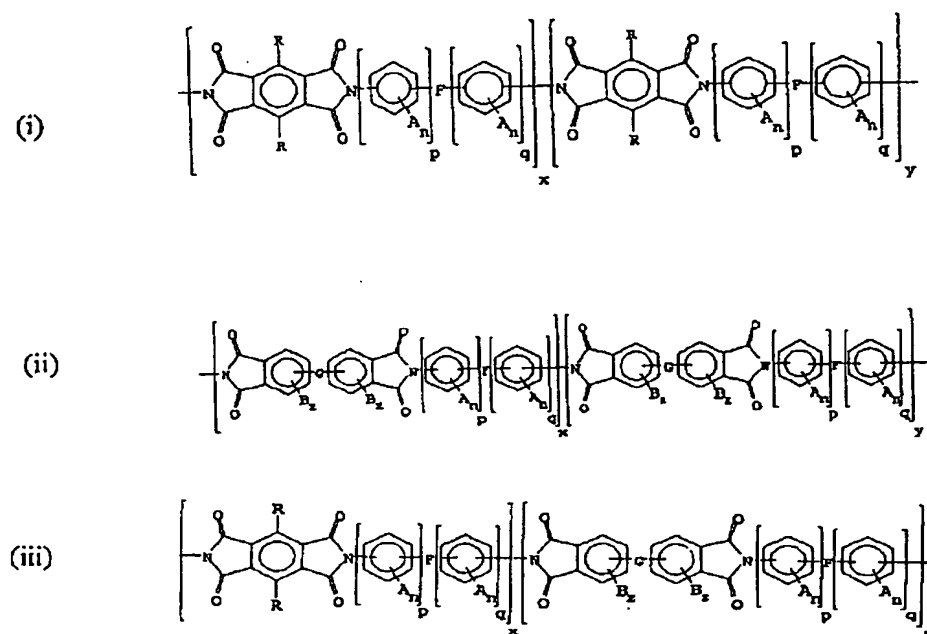
。

25. 少なくとも1つの負の複屈折膜層と少なくとも1つの正の複屈折膜周を有する液晶ディスプレイに使用され、少なくとも1つの負のポリイミド薄膜を含み、該ポリイミド薄膜が下記の(a)および(b)から成る群から選択されることを特徴とする補償板：

(a) 式(i)および(ii)から成る群から選択する有機溶媒に可溶性のホモポリイミド膜：



(b) 式 (i)、(ii) および (iii) から成る群から選択される有機溶媒に可溶性のコポリイミド膜：



〔上式中の各Rは、H、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル（炭素原子数1～20を有するもの）；

FおよびGは共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）から成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキ



ル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20）から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ；

zは、0～3の整数である；

nは、0～4の整数である；および

pおよびqは、それぞれ0～3および1～3の整数であり、pおよびqが1より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである；そして

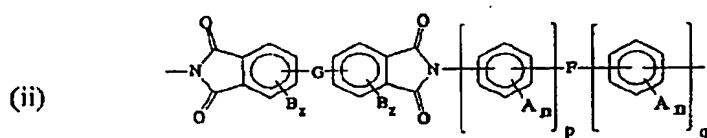
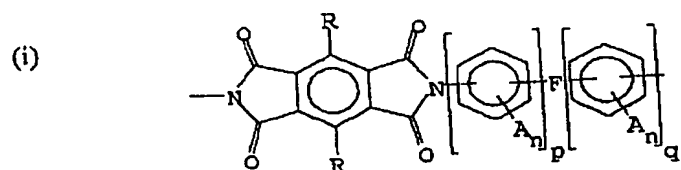
xは100から0へと変わるが、yはそれに対応して0から100へと変わる]

。

26. 液晶素子、少なくとも2つの複屈折膜および該複屈折膜が前記液晶素子と偏光板の間に保持されるように配置された偏光板から成り、前記複屈折膜が正

の固有複屈折性と光透過性を有する重合体の少なくとも1つの膜および負の固有の複屈折性と光透過性を有する少なくとも1つの膜から成り、負の複屈折性を有する少なくとも1つのポリイミド膜から成り、該ポリイミド膜が下記の(a)および(b)から成る群から選択されることを特徴とする液晶ディスプレイ。

(a) 式(i)および(ii)から成る群から選択する有機溶媒に可溶性のホモポリイミド膜：



(b) 式(i)、(ii)および(iii)から成る群から選択される有機溶媒に可溶性のコポリイミド膜：



p および q は、それぞれ 0 ～ 3 および 1 ～ 3 の整数であり、p および q が 1 より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基は F である] ;そして

xは100から0へと変わるが、yはそれに対応して0から100へと変わる]

。

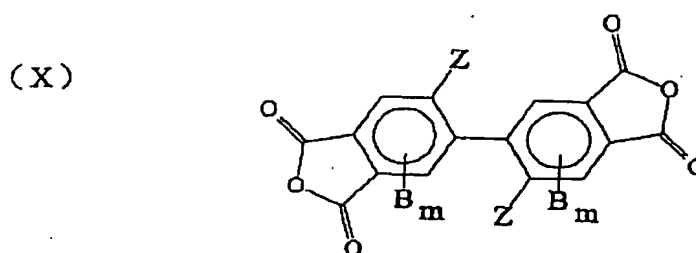
27. 二無水物は、ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジフエニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(メチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブロモピロメルト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' 3, 3' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフエニル(メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)スルホン二無水物)、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸二無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフエニル)N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブロモ-4, 4'-5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4, 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4, 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二

無水物、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第26項記載のディスプレイ。

28. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジア

ミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第26項記載の膜。

29. 芳香族二無水物が式(X) (式中のZは前記Bについて定義したものと同一の群から選ぶ、mは0~2の整数である) を有する請求項25のディスプレイ:

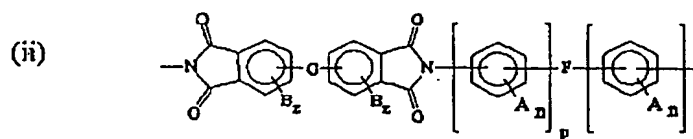
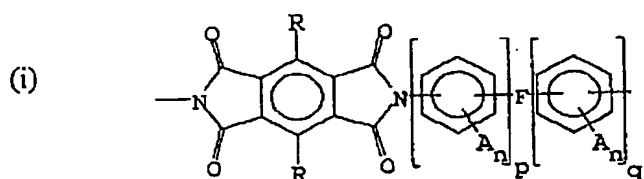


30. 二無水物は、2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4, 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2'-ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選択する請求項29のディスプレイ。

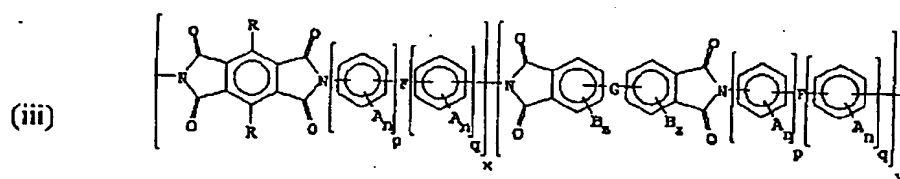
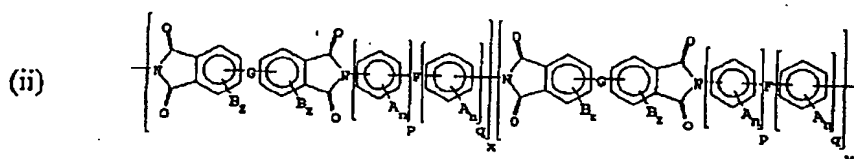
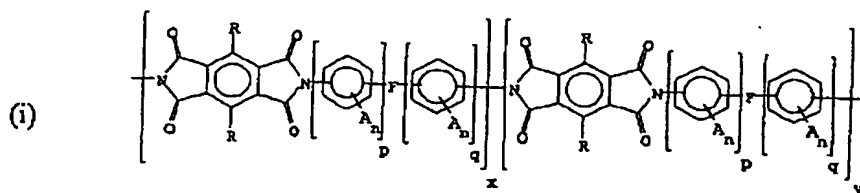
31. 作用および受動領域、フロントガラス、リヤガラス、該フロントガラスとリヤガラス間に形成されて液晶材料を充てんしディスプレイの全面積より実質的に小さい作用領域を画定する第1のシールド・キャビティ、フロントガラスとリヤガラス間に形成されて液晶材料を含まずディスプレイの全視野の実質部である受動領域を画定する第2のキャビティ、該受動領域上にあつてしるしを有し第1のシールドキャビティと見当が合ったカットアウト領域と第2のキャビティと見当の合ったしるしを形成する光透過性領域を有する不透明材から成るマスク、

およびリヤガラスの後方にある光源を有し、ディスプレイの作用領域が液晶材料の選択的付勢によって変わり、マスク上のしるしが光源によって照明されるディスプレイにおいて、負の複屈折性を有する少なくとも1つのポリイミド膜から成り、該ポリイミド膜が下記の(a)および(b)から成る群から選択されることを特徴とするディスプレイ：

(a) 式(i) および (ii) から成る群から選択する有機溶媒に可溶性のホモポリイミド膜：



(b) 式(i)、(ii) および (iii) から成る群から選択される有機溶媒に可溶性のコポリイミド膜：



〔上式中の各Rは、H、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル（炭素原子数1～20を有するもの）；

FおよびGは共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（Xはハロゲンである）。CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（RはH、炭素原子数1～20を有するフェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキルから成る群から別々に選ぶ）、およびN(R)基（R基は前記定義のもの）から成る群から別々に選んだ置換基である；

Aは、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、脂肪族および芳香族エステルおよびそれらの混合物（炭素原子数1～20）から成る群から選ぶ；

Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（フェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合物から成る群から選ぶ）；

zは、0～3の整数である；

nは、0～4の整数である；および

p および q は、それぞれ 0～3 および 1～3 の整数であり、p および q が 1 より大きいとき、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基は F である] ;そして x は 1 0 0 から 0 へと変わるが、y はそれに対応して 0 から 1 0 0 へと変わる] 。

3 2. 二無水物は、ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジフエニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(メチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブロモピロメルト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' 3, 3' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)スルホン二無水物)、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデン-ジ(p-フエニレンオキシ)]ビス(フタル酸二無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフエニル)N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブロモ-4, 4'-5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-4, 4, 5, 5'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジフルオ



ロー4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) -4, 4, 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス (トリクロロメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス (トリブロモメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2' -ビス (トリヨードメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る群から選ぶ請求の範囲第31項記載のディスプレイ。

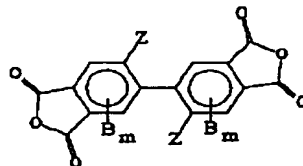
33. ジアミンはo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' -ビ

ス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4' -ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ジブromo-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ジシアノ-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ジクロロ-6, 6' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジア

ミノビフェニル、2, 2' -ジカルボアルコキシ-4, 4' -ジアミノビフェニルおよび2, 2' -ジカルボアルコキシ-6, 6' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニルから成る群から選ぶ請求の範囲第31項記載の膜。

34. 芳香族二無水物が、式(X) (式中のZは前記Bについて定義したものと同一のものから選び、mは0~2の整数である) を有する請求項31のディスプレイ:

(X)



35. 二無水物は、2, 2' -ジブロモ-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ジクロロ-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ジクロロ-4, 4, 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ジヨード-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ジフルオロ-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリクロロメチル)-4, 4' -5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' -ビス(トリブロモメチル)-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 2' -ビス(トリヨードメチル)-4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から成る請求項34のディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 負複屈折のポリイミド膜

## 技術分野

この発明は、液晶ディスプレイにおける補償層に使用する負の複屈折を有する可溶性ポリイミド膜に関する。

## 背景技術

液晶は電子ディスプレイ用に有用であるが、これは液晶の薄膜を通して進む光が薄膜の複屈折によって影響を受け、その複屈折は薄膜に電圧を印加することによって制御できるという特徴を有するためである。液晶ディスプレイは、環境光を含む外部源からの光の透過又は反射を他のディスプレイに使用される蛍光材料に必要な電力よりも著しく小さい電力で制御できるので望ましい。現在、液晶は一般にデジタル時計、計算器、携帯計算機、および長寿命、極低電圧および低消費電力を必要とする他の多くの電子装置のような用途に使用されている。特に、携帯計算機は液晶ディスプレイの利点を示し、ディスプレイの電力使用を最少にして電池を再充電前にできるだけ長期間動作させ乍ら、該電池使用の大部分を計算用に向けている。

直視したときには、液晶ディスプレイは高品質の出力を提供するが、大視角では、像の品質は低下しコントラストが悪くなる。これは、液晶セルが多数の異方性液晶分子を含む液晶媒質の示す複屈折効果によって動作するためである。かかる材料は正の 1 軸性複屈折性 ( $n_{\perp} > n_{\parallel}$ 、すなわち、異常屈折率は常屈折率より大きい) であって、異常屈折率は長分子軸の整列と関係する。通過する光に及ぼす該材料の位相リタデーション効果は、光の傾斜角と共に変わり、大視角においては低品質像となる。しかしながら、液晶セルと共に光学的補償素子を導入することによって、その望ましくない角度効果を修正して、大視角において高コントラストを維持することができる。

必要な光学補償のタイプは使用するディスプレイのタイプに依存する。普通の

ブラック・ディスプレイにおいては、ねじれネマチックセルは、透過軸が相互に平行でセルの後面における液晶のダイレクタの向きに平行である偏光子の間に配

置される。非印加状態において、背面光からの傾斜光は第1の偏光子によって偏光され、セルを通過中にその偏光方向をセルのねじれ角まで回転される。そのねじれ角は、光が出力偏光子によって遮断されるように $90^\circ$ に設定されるディスプレイの明るく見える部分に電圧を選択的に印加することによってディスプレイにパターンを書き込むことができる。

しかし、大きい角度で見ると、常時黒ディスプレイの暗（非付勢）領域が明るく見える、これは該角度で液晶層を通過する光に対する角度依存リタデーション効果、すなわちオフノーマル入射光が偏光の角度依存変化を感知するためである。ねじれセルに類似の光学対称を有するが、その効果が逆である補償素子を使用することによって、コントラストを回復させることができる。1つの方法は、活性液晶層の後に逆ヘリシテイのねじれセルを設けることである。これらの補償法は、補償素子が光学的対称性をねじれネマチックセルと共にわかったために作用し、両者は直交光伝搬方向に直角の異常軸をもった1軸性複屈折材料である。これらの補償法は、必要な光学的対称をもった材料が容易に入手できるので広く利用されてきた。逆ねじれセルは液晶を用い、A-板リターダはポリビニルアルコールのような重合体を引伸ばすことによって容易に製造される。

これらの補償法の効果にもかかわらず、この方法には常時黒動作方式伴う欠点がある。常時黒ディスプレイの外見はセルの間隙に極めて敏感である。その結果、均一な暗い外見を維持するために、液晶セルを非常に厚く作る必要があり、それは液晶の応答時間が許容できない程長くなる。その上、逆ねじれ補償法は、光学列に第2の液晶セルの挿入を必要とし、ディスプレイにかなりのコスト、重量およびかさばりを加える。これらの理由から、これらの欠点を回避するために常時白表示を補償することが極めて望ましい。

常時白ディスプレイ構造において、 $90^\circ$ ねじれネマチックセルは、各偏光子の透過軸が隣接するネマチックセルの領域において液晶分子のダイレクタ配向に平行であるように交差する偏光子の間に配置される。これは、常時黒ディスプレイの場合の明暗のセンスを逆にさせる。非付勢（非印加電圧）領域は常時白デ

イスプレイにおいては明るく見えるが、付勢領域は暗く見える。表面上暗い領域が

大きな角度で見たときに明るく見える問題がなお生じるが、その理由は異なりその補正は別なタイプの光学的補償素子を必要とする。付勢領域における液晶分子は印加電界に配向（整列）する傾向がある。この配向が完全の場合には、セル内の全ての液晶分子はそれらの長軸を基板ガラスに直角にする。ホメオトロピック配列として知られるこの配列は正の複屈折C-板の光学対称性を示す。付勢状態において、常時白ディスプレイは垂直入射光（それは直交偏光子によって遮断される）に対し等方性に見える。

視角に伴うコントラストの低下は、ホメオトロピック液晶層がオフノーマル光に対して等方性に見えないために生じる。オフノーマルの角度で向けられた光は液晶層の複屈折のために2モードで伝搬し、モード間の位相の遅れは光の入射角と共に増す。この入射角への位相依存性は偏光状態にだ円形を与え、それは第2の偏光子によって不完全に消滅されて、少しのリークをもたらす。C-板の対称性のために、その複屈折は方位依存性を有する。必要なことは、光学的補償素子であって、C-面对称性においてであるが負（ $n_{11} > n_1$ ）複屈折である。かかる補償器は液晶層によるものとは逆符号の位相遅れを与え、それによって最初の偏光状態を回復させて、出力偏光子によって光を遮断させる。

この技術は、必要な光学対称性をもったC-板補償器を作ることが不可能又は困難であったのでこれまでに使用されなかった。負のC-板光学対称性および必要な均一性を備えた大きい面積の膜（フィルム）を得るために伸張又は圧縮する方法が見つかっておらず、サファイアのような負複屈折結晶から補償器を作るとも不可能であった。補償器を有効にするために、かかる板の位相リタデーションは液晶の位相リタデーションと同一の大きさをもつと共に液晶の位相リタデーションの変化と同一の率で視角と共に変化しなければならない。これらの制限は負板の厚さが $10\mu\text{m}$ の桁であることを意味し、それは正確な負複屈折性を有し同時に該板の表面が確実に平行である極薄板の研磨を必要とするため、該方法の達成を極めて困難にさせている。かかるディスプレイは寸法が比較的大きいから、十分な大きさの負複屈折結晶の入手も極めて困難である。直交A-板補償器を利用した補償法も提案されてきた。しかしながら、かかる装置は方位角（C-板）

対称性をもった補償器を提供することができない。これらの困難さのために、適当な補償器が入手できたならば常時白のタイプは優れた品質のディスプレイを提供できても、技術的傾向は常時黒のディスプレイに依存してきた。

補償器製造における従来の研究は、例えば富士写真フイルム社による米国特許第5, 138, 474号に記載されているが、その方法は負複屈折に必要なフイルム伸張を与えることに依存している。補償器は、フイルムの複屈折性 ( $\Delta n$ ) とフイルムの厚さ ( $d$ ) の積として定義されるリタデーション ( $R_e$ ) の関数である視角依存性を改善するように設計されている。その視角は、光学軸を実質的に直角方向に有するフイルム、さらに詳しくは、負の固有複屈折性を有する2軸方向に伸張したフイルムと正の固有複屈折性を有する1軸方向に伸張したフイルムの積層フイルムを液晶セルと偏光シートの間に挿入することによって改善している。正の固有複屈折性をもった伸張フイルムの調製に使用する重合体の好適な例は、ポリカーボネート、ポリアクリート、ポリエチレン、テレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリアリルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロースおよびポリアクリレートおよび例えば、溶液流延によって作った高固有複屈折性を有するポリエステルを含む。

負の固有複屈折性伸張フイルムの好適例は、スチレン重合体、アクリルエステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、アクリロニトリル重合体およびメタクリロニトリル重合体を含むが、固有複屈折の高絶対値、透明性、および溶液流延によるフイルムへの加工容易性の観点からポリスチレン重合体が最適である。

しかしながら、今日まで必要な配向を導入するために重合体フイルムの物理的伸張に頼ることなく負の固有複屈折性フイルムを製造する方法は提案されていない。必要な配向および光の散乱を増す整列領域を得るために重合体フイルムの物理的伸張は、特に膜の均一性に関して達成が難しい。巨視的レベルでフイルムは外面的に均一に見えるが、微視的レベルでは均一でない。今日まで、微視的に均一で、自己配向、本質的に面内配向、負の固有複屈折膜は提供されていない。

発明の開示

本発明によって、膜（フィルム）のキヤスト（流延）に使用したときに自己配向過程を受けてポリイミド主鎖がフィルムの表面に平行に整列されるようになる新規クラスの可溶性ポリイミドが提供される。この面内配向は負複屈折を示すフィルムを与える。

本発明の別の目的は、ポリイミド主鎖の線状性および剛性を変えることによって面内配向の度合、従って負複屈折の度合を制御する能力を教示することである。

さらに本発明の別の目的は、ポリイミド主鎖の線状性および剛性を高めることによって面配向度および関連する負複屈折度を高められること、および逆に、ポリイミド主鎖の線状性および剛性を低下させることによって負複屈折度を低下させることを教示することにある。

さらに本発明の別の目的は、0.2以上の負複屈折値を示すポリイミド薄膜の調製法の教示にある。

さらに本発明の別の目的は、本質的非複屈折性のポリイミド薄膜の調製法の教示にある。

本発明の別の目的は、ポリイミド主鎖の線状性および剛性を調節することによって0～0.2以上の間のポリイミド薄膜の負複屈折度の制御能力を教示することにある。

本発明の別の目的は、無毒の有機溶媒、望ましくはケトンとエーテルの混合溶媒にイミドの形で可溶性であって、例えば回転コーティングによって負複屈折性を示す薄膜を形成することができるホモポリイミドおよびコポリイミドを提供することにある。

本発明のこれらおよび他の目的は、図面、詳細な説明および請求の範囲を見ることによって明らかである。

#### 図面の詳細な説明

第1図は、コポリイミドの組成〔3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) - 2, 2' ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' -ジアミノビフェニル (TFMB)〕<sub>x</sub> - [ピロメリト酸二無水物 (PMDA)

—2, 2'—ビス(トリフルオロメチル)—4, 4'—ジアミノビフェニル(TFMB)]<sub>y</sub>対屈折率のプロットである(但し該コポリイミドの含量はxが100~0に変わるに伴い変わり、yはそれに対応して0~100に変わる)；

第2図はツイストネマチック透過形液晶ディスプレイの横断面略側面図；

第3図は第2図に示したディスプレイの多層部の拡大図；

第4図は別の液晶ディスプレイの斜視図；

第5図は(BPDA-TFMB)<sub>0.5</sub>—(PMDA-TFMB)<sub>0.5</sub>コポリイミドに対して透過方式で得られた広角度X線回折(WAXD)パターン；

第6図は(BPDA-TFMB)<sub>0.5</sub>—(PMDA-TFMB)<sub>0.5</sub>コポリイミドの反射方式で得られた広角度X線回折(WAXD)パターン；

第7図は、xが0.5、0.7および1.0でyがそれぞれ0.5、0.7および0で波長が1778 cm<sup>-1</sup>における一連の(BPDA-TFMB)<sub>x</sub>—(PMDA-TFMB)<sub>y</sub>コポリイミドのフーリエ変換赤外(FTIR)スペクトグラフであって、対称および非対称の伸縮振動を示す；

第8図は、xが0.5、0.7および1.0でyがそれぞれ0.5、0.3および0で波長が738 cm<sup>-1</sup>における一連の(BPDA-TFMB)<sub>x</sub>—(PMDA-TFMB)<sub>y</sub>コポリイミドのフーリエ変換(FTIR)スペクトグラフであって、面内および面外振動モードを示す。

第9図は、過マンガン酸カリウム／リン酸溶液での腐食後のホモポリイミドBPDA-TFMBの透過電子顕微鏡写真であって、ファイブリル型の組織を示し結晶のC軸がファイブリル方向に平行であることを示し、面内配向を示す；

第10図は能動および受動表示領域をもったディスプレイを示す；

第11図は第10図のディスプレイに使用される液晶セルを示す；

第12図は第11図の液晶セルと共に使用されるマスクを示す；

第13図は液晶ディスプレイ(LCD)の種々の構成要素の分解組立図；

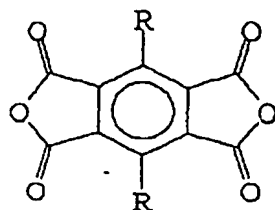
第14図は第10図、第12図および第13図に凡例で示した色表である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のホモポリイミドおよびコポリイミドは、一般式(I)のピロメルト酸

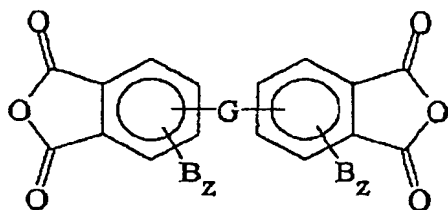


二無水物および置換ピロメルト酸二無水物のようなベンゼン二無水物：



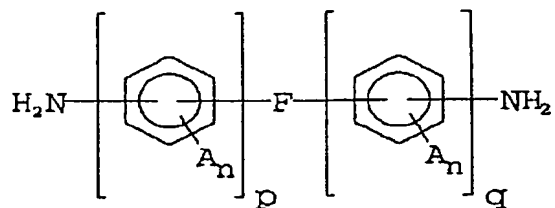
(I)

および／または式 (II) のテトラカルボン酸二無水物およびそれらのそれぞれの置換誘導体と：



(II)

式 (III) のモノ芳香族およびポリ芳香族ジアミンとの混合体から成る：



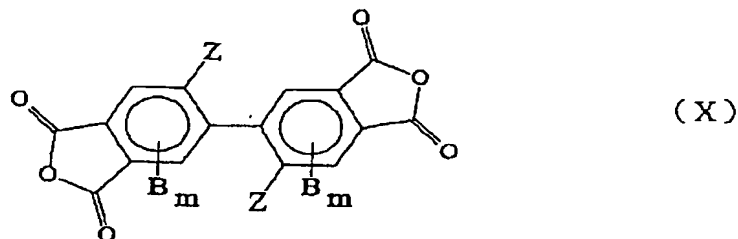
(III)

(式中の各 R は典型的な基である H、ハロゲン、フェニル、置換フェニル、アルキルおよび置換アルキル、特にハロゲン化アルキルを別々に選んで置換基である； G および F はそれぞれ共有結合又は結合ボンド、CH<sub>2</sub> 基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基； C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基 (但し X はハロゲンである)、CO 基、O 原子、S 原子、SO<sub>2</sub> 基、Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基又は N(CH<sub>3</sub>) 基から成る代表的かつ説明のための群から選ぶ； B はハロゲン、例えば、フッ化物、塩化物、ヨウ化物および臭化物、C<sub>1-3</sub> アルキル、C<sub>1-3</sub> ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル (但しフェニル環上の置換基はハロゲン、C<sub>1-3</sub> アルキル、C<sub>1-3</sub> ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合体を含む)； Z は 0～3 の整数；

各 A は水素、ハロゲン、例えばフッ化物、塩化物、ヨウ化物および臭化物；アルキル、置換アルキル、例えばハロゲン化アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、アリール又は置換アリール、例えばハロゲン化アリール、アル

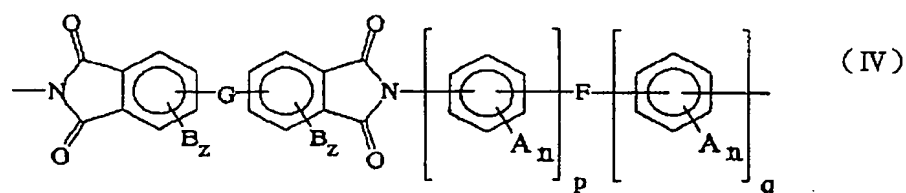
キルエステル、置換アルキルエステルおよびそれらの混合体から成る群からそれぞれ選ぶ； $n$ は0～4の整数；および $p$ および $q$ はそれぞれ0～3および1～3の整数（但し $p$ および $q$ は1より大きい、ベンジル又は置換ベンジル基間の結合基はFである）である）。

望ましい形態における式 (II) のテトラカルボン酸二無水物は式 (X) に示した2および2'の位置で置換される。



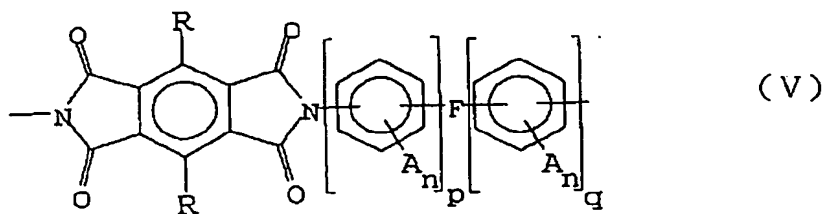
そして $A_n$ は前に定義したもの、さらに各 $B$ および $Z$ はそれぞれハロゲン、例えばフッ化物、塩化物、ヨウ化物および臭化物、 $C_{1-3}$ アルキル、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル、フェニル又は置換フェニル（但しフェニル環上の置換基はハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキルおよびそれらの混合体を含み； $m$ は0～2の整数である）。

従って、本発明は (1) 式 (II) の酸二無水物および式 (III) のジアミンから作り式 (IV) により一般式で示したホモポリマー；

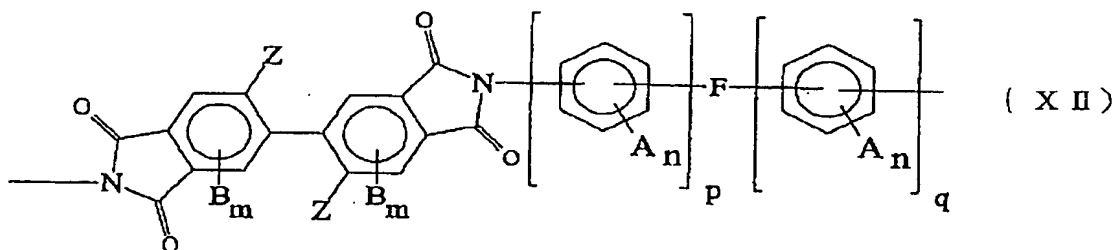


および (2) 式 (I) の酸二無水物および式 (III) のジアミンから作り（その場

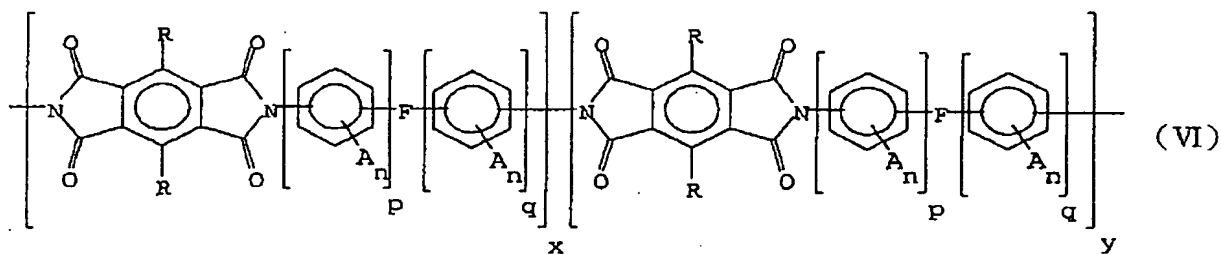
合の $p$ は溶解度を保証するために少なくとも1でなければならない）、式 (V) により一般式で示したホモポリマーをもくろんでいる：



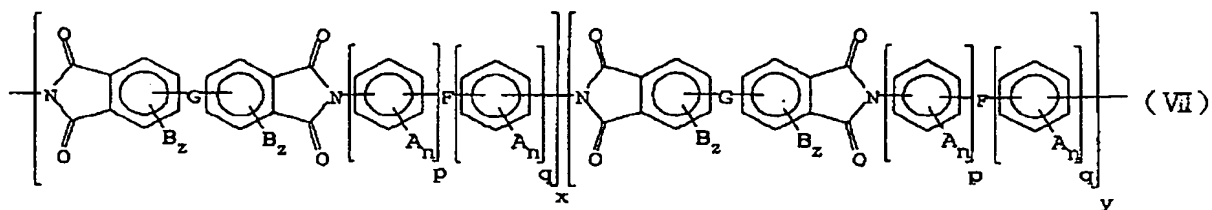
最適の実施態様において、置換酸二無水物から作ったホモポリマーは式 (X) に示した 2 および 2' の位置で置換され、ジアミンは式 (XII) の一般式で示したように式 (III) を有する。



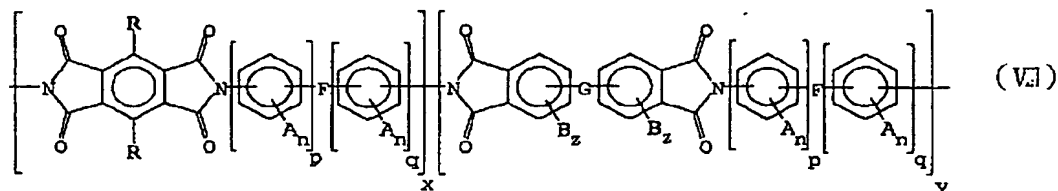
さらに、本明細書で用いている用語「コポリイミド」は 2 つの異なる反復単位のみを含有するポリイミド限定されないで、2 つ又は 2 つ以上の反復単位を有する全てのポリイミドを含むことを意図している。従って、本発明のコポリイミドは (1) (a) 式 (I) の酸二無水物および式 (III) の少なくとも 2 つの異なるジアミンで作り、又は (b) 式 (I) の少なくとも 2 つの異なる酸二無水物および式 (III) のジアミンで作り、一般式 (VI) で示すことができる：



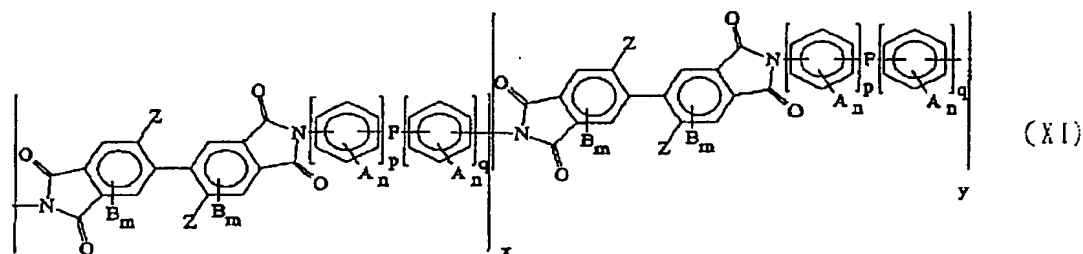
；又は (2) (a) 式 (II) の酸二無水物と式 (III) の少なくとも 2 つのジアミンで作り、又は (b) 式 (II) の少なくとも 2 つの酸二無水物で作り、一般式 (VII) で示される：



；又は式 (III) のジアミンと式 (I) および (II) の2つ又は2つ以上の有機二無水物、又はそれらの混合体で作り、一般式 (VIII) で示される：



望ましい実施態様において、本出願人が最良モードと考えるポリイミドは一般に式 (XI) で示した形を有する：



x と y との関係は逆であって、x が 100 から 0 に変わると y はそれに対応して 0 から 100 に変わる。

上記のポリイミドおよびコポリイミドは末端基をもたない、または末端基の存在を示していないが、末端基は存在し該末端基の性質は反応条件によって制御される、又は付加剤の添加によって決定される。従って、末端基は、出発材料の厳密な分子の組成並びにランダム縮合重合過程に依存してアミノ基、無水物基又はそれらの組合せにすることができる。

式 (III) のジアミンが式 (I、II又はX) の二無水物に対して約 1～10 モル%と少し過剰に使用されると、得られるポリイミドは優先的にアミノ基を末端基とし、重合体の末端基は未反応アミノ基となる。一方、式 (I、II又はX) の二無水物が式 (III) のジアミンに対して約 1～10 モル%と少し過剰に使用さ

れると、得られるポリイミドは優先的に無水物を末端基とし、重合体の末端基は未反応無水物基となる。しかしながら、ポリイミドが1個のアミノ基および1個の無水物又は酸基を末端基とする場合が生じうる。同様に、本発明コポリイミドは、反応するジアミンおよび二無水物の厳密な重合条件およびモル比に依存して無水物基、アミノ基又はそれらの混合体を末端基にすることができる。

場合によっては、停止剤を用いて成長するポリイミド又はコポリイミドの停止をさせる。これらの停止剤はしばしば重合体連鎖の最終長さを短くさせることによって重合体の分子量の制御および／または重合体連鎖の末端に必要な官能価を与えるために使用される。これらの停止剤は単純な無水物又は単純なアミン又はそれらと反応性の反応物質にすることができる。これらの停止剤は一官能性が望ましいから、それらは成長する重合体鎖に使用する特定の停止剤を付加させる。付加剤として有用な無水物フタル酸無水物のような芳香族無水物から成る典型的かつ説明的な群から選ぶ。付加剤として有用なアミンは典型的に、例えばアニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン又はナフチルアミンのような芳香族アミンから成る群から選ぶ。

本発明に有用な無水物は、典型的に、例えば、ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジフエニルピロメルト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメルト酸二無水物、3, 6-ジブromoピロメルト酸無水物、3, 6-ジクロロピロメルト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフエニルカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(4, 4'-オキシジフタル酸無水物)、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物(3, 3', 4, 4'-ジフエニルスルホンテトラカルボン酸無水物)、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデ

ンジ (p-フェニレンオキシ) ] ビス (フタル酸無水物)、N, N- (3, 4-ジカルボキシフェニル) -N-メチルアミン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジエチルシラン二無水物; 2, 3, 6, 7-および1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロ-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物のようなナフタレンテトラカルボン酸無水物; 又はチオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物およびピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物のような複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物である。

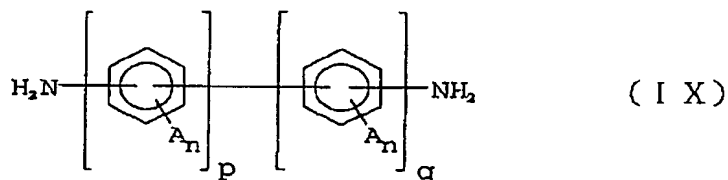
特に望ましい二無水物は2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、および2, 2'-トリハロ置換二無水物のような2, 2'-置換二無水物を含み、特に2, 2'-ビス (トリフルオロメチル)-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が望ましい。

そして、一般に、ジアミンは典型的に、例えば、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼンおよび1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼンのようなベンゼンジアミンから成る群から選ぶ。本発明に有用な他のポリ芳香族ジアミンは4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビ

ス (4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2'-ビス (4-[4-アミノフェノキシ] フェニル) プロパン、2, 2'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェ

ニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン；2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、および3, 3'-ジアミノベンゾフェノン；1, 8-および1, 5-ジアミノナフタレンのようなナフタレンジアミン；又は2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジンおよび2, 4-ジアミノ-S-トリアジンのような複素環式芳香族ジアミンを含む。

一般式 (I X) のジアミンが特に有用である：



(式中の p および q は 1 であり、A は CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、ハロゲン、CN およびエステル (カルボアルキル基は前に定義したもの) から成る群から選ぶのが望ましい、n は少なくとも 1 である)。非限定例のリストとして、例えば、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジシアノ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジカルボアルコキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび2, 2'-ジカルボアルコキシ-6, 6'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを含む。

### 実施例

有機溶媒に可溶性であるポリイミドおよびコポリイミドの製造法を示す次の代表的な実施例 (説明のためのものであって限定を意図するものではない) を参照することによって、本発明がさらによく理解できるものと思われる。

#### ホモポリイミド用 1 工程法

##### 実施例 1

本例は 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) および 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフ

エニル (TFMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.06g (任意) を含有するm-クレゾール5.4g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にTFMB0.93ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA0.93ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.62 \text{ dl/g}$ ； $T_g = N/A$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 550^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{N}_2 = 560^\circ\text{C}$ ；そしてm-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

#### 実施例2

本例は4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)および2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.06g (任意) を含有するm-クレゾール6.21g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にTFMB1.09ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA1.09ミリモルを添加した。該溶

液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.1 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 275^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 570^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{N}_2 = 580^\circ\text{C}$ ；そしてm-クレゾール、p-クロロフェノール、NMP、お



よびシムーテトラクロエタンに可溶性。

### 実施例 3

本例は3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) および2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.06g (任意) を含有するm-クレゾール5.72g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にTFMB 0.93ミリモルを含むかくはん溶液にDSDA 0.93ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質: 30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.0 \text{ dl/g}$ ; T<sub>g</sub> = 320℃; T(-5%) / 空気 = 540℃; T(-5%) N<sub>2</sub> = 51℃; UVデータ: 透明性の発生 = 375 nmそして最高透明度 = 85%; そしてm-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

### 実施例 4

本例は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)

および2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.08g (任意) を含有するm-クレゾール6.9g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にTFMB 1.09ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA 1.25ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんし

た95%エタノール11へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 4.9 \text{ dl/g}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 600^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 600^\circ\text{C}$ ；UVデータ：透明性発生=390nmそして最高透明度=84%；m-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

#### 実施例5

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)および2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2g(任意)を含有するm-クレゾール32.2g(溶媒の単位重量当り固体含量10重量%)中にTFMB4.68ミリモルを含むかくはん溶液に6FDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.42 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 320^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 530^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 540^\circ\text{C}$ ；UVデータ：透明性発生=350nmそして最高透明度=90%；そしてアセトン、ペンタノン、m-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

#### 実施例6

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチルビフェニル(DCM)のホモポリ

イミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2 gを含有するm-クレゾール3.9 g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDCM4.68ミリモルを含むかくはん溶液に6FDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に4時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30mlのN-メチルピロリドン (NMP) で希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール1 lへ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.10 \text{ dl/g}$ ;  $T_g = 310^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) / \text{空気} = 446^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) \text{ N}_2 = 512^\circ\text{C}$ ; UV-可視光データ：透明性遮断=378 nm、最高透明度=92%;そしてアセトン、THF、シクロヘキサノン、クロロホルム、DMF、NMP、DMP、DMAcおよびm-クレゾールに可溶性。

#### 実施例7

本例は3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) および4,4'-ジアミノ-2,2'-ジクロロ-6,6'-ジメチルビフェニル (DCM) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2 gを含有するm-クレゾール2.9 g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDCM4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBPDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を120℃に冷却させた後、30mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール1 lへ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 5.39 \text{ dl/g}$ ;  $T_g = 342^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) / \text{空気} = 465^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%$

%)  $N_2 = 516^\circ\text{C}$ ; UV-可視光データ: 透明性遮断 = 374 nm、最高透明度 = 83%; そしてm-クレゾールに可溶性。

#### 実施例8

本例は4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチルビフェニル (DCM) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温において $N_2$ 雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール28g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDCM4.68ミリモルを含むかくはん溶液にODPA4.68ミリモルを添加した。該溶液を4時間かくはんした後、 $200^\circ\text{C}$ 近くに加熱して、該温度に4時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を $120^\circ\text{C}$ に冷却させた後、30mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下 $150^\circ\text{C}$ で24時間乾燥した。

その重合体の性質:  $30.1^\circ\text{C}$ におけるm-クレゾール中の固有粘度  $[\eta] = 3.45 \text{ dl/g}$ ;  $T_g = 337^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) / \text{空気} = 448^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) N_2 = 514^\circ\text{C}$ ; UV-可視光データ: 透明性遮断 = 380 nm、最高透明度 = 88%; そしてDMF、NMP、DMAcおよびm-クレゾールに可溶性。

#### 実施例9

本例は4, 4'-オキシジフタル3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ジメチルビフェニル (DCM) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温において $N_2$ 雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール28g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDCM4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、 $200^\circ\text{C}$ 近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を $120^\circ\text{C}$ に冷却させ

た後、30mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 4.00 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 289^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 464^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 477^\circ\text{C}$ ；UV-可視光データ：透明性遮断 $= 378 \text{ nm}$ 、最高透明度 $= 85\%$ ；そしてクロロホルム、DMF、NMP、DMAcおよびm-クレゾールに可溶性。

#### 実施例10

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボブトキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル(DABMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温において $\text{N}_2$ 雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール39g(溶媒の単位重量当り固体含量10重量%)中にDCM4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBPDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を120℃に冷却させ

た後、30mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 0.65 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 223^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 350^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 516^\circ\text{C}$ ；そしてアセトン、シクロヘキサノン、THF、クロロホルム、DMF、NMP、DMAcおよびm-クレゾールに可溶性。

#### 実施例11

本例は3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(BPDA)および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボブトキシ-6, 6'-ジメチルビ

フェニル (DABMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール3g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDABMB 4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBPDA 4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 4.25 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 215^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 338^\circ\text{C}$ ；そしてTHF、クロロホルム、NMP、DMAcおよび、m-クレゾールに可溶性。

#### 実施例12

本例は3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (BPDA) および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボブトキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル (DABMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール35g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にDABMB 4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA 4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 1.37 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 203^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) \text{ N}_2 = 360^\circ\text{C}$ ；そしてTHF、クロロホルム、NMP、DMAcおよび、m-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

## 実施例 13

本例は 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) および 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボトキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル (DABMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温において N<sub>2</sub> 雰囲気下 イソキノリン 0.2 g を含有する m-クレゾール 35 g (溶媒の単位重量当り固体含量 10 重量%) 中に DABMB 4.68 ミリモルを含むかくはん溶液に ODPA 4.68 ミリモルを添加した。該溶液を 3 時間かくはんした後、200℃ 近くに加熱して、該温度に 3 時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30 ml の NMP で希釈し、次に激しくかくはんした 95% エタノール 1 l へ添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下 150℃ で 24 時間乾燥した。

その重合体の性質: 30.1℃ における m-クレゾール中の固有粘度  $[\eta] = 1.85 \text{ dl/g}$ ;  $T_g = 191^\circ\text{C}$ ;  $T(-5\%) \text{ N}_2 = 336^\circ\text{C}$ ; そして THF、クロロホルム、NMP、DMAc および、m-クレゾールに可溶性。

## 実施例 14

本例は 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) および 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボドデカオキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル (DABDB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温において N<sub>2</sub> 雰囲気下 イソキノリン 0.2 g を含有する m-クレゾール 50 g (溶媒の単位重量当り固体含量 10 重量%) 中に DABDB 4.68 ミリモルを含むかくはん溶液に 6FDA 4.68 ミリモルを添加した。該溶液を 3 時間かくはんした後、200℃ 近くに加熱して、該温度に 3 時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30 ml の NMP で希釈し、次に激しくかくはんした 95% エタノール 1 l へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下 150℃ で 24 時間乾燥した。

その重合体の性質：30. 1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 0.43 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 107^\circ\text{C}$ ；そしてアセトン、クロロヘキサノン、THF、クロロホルム、DMF、NMP、DMAcおよび、m-クレゾールに可溶性。

#### 実施例 15

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボペンタデカオキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル(DABPB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール52g(溶媒の単位重量当り固体含量10重量%)中にDABPB4.68ミリモルを含むかくはん溶液にBTDA0.93ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗

淨し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30. 1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 0.43 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 100^\circ\text{C}$ ；そしてアセトン、シクロヘキサノン、THF、クロロホルム、DMF、NMP、DMAcおよび、m-クレゾールに可溶性。

#### 実施例 16

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)および4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボオクタデカオキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル(DABOB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.2gを含有するm-クレゾール54g(溶媒の単位重量当り固体含量10重量%)中にDABOB4.68ミリモ



ルを含むかくはん溶液に6FDA4.68ミリモルを添加した。該溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。この時間中にその反応混合物からイミド化の水を抽出させた。その溶液を環境温度に冷却させた後、30mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

その重合体の性質：30.1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 0.43 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 95^\circ\text{C}$ ；そしてアセトン、シクロヘキサノン、THF、クロロホルム、DMF、NMP、DMAcおよびm-クレゾールに可溶性。

#### ホモポリイミド用2工程法

##### 実施例17

本例は3,3'-4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)4,4'-ジアミノビフェニル(TFMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

窒素雰囲気下室温において9.0gのNMP中にTFMB1.55ミリモルを含有(溶媒単位重量当り10重量%の固体含量)するかくはん溶液にBTDA1

55ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんした後、ピリジン3.41ミリモルと無水酢酸3.41ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんして8mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。ポリイミドを濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、次に減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：m-クレゾール中30.1℃における固有粘度 $[\eta] = 0.84 \text{ dl/g}$ (ポリアミド-酸の中間体)； $T(-5\%) / \text{空気} = 550^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{N}_2 = 560^\circ\text{C}$ 。

#### ホモポリイミド用2工程法

##### 実施例18

本例は4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)と2,2'-ビス(ト

リフルオロメチル) 4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

窒素雰囲気下室温において5.57 gのNMP中にTFMB 1.56ミリモルを含有(溶媒単位重量当り15重量%の固体含量)するかくはん溶液にODPA 1.56ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんした後、ピリジン2.67ミリモルと無水酢酸2.67ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんして8mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。ポリイミドを濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、次に減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：m-クレゾール中30.1℃における固有粘度 $[\eta] = 0.57 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 275^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 570^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{N}_2 = 580^\circ\text{C}$ 。

#### 実施例 19

本例は3, 3'-4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル) 4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) のホモポリイミドの製造法を説明する。

窒素雰囲気下室温において9.53 gのNMP中にTFMB 1.56ミリモルを含有(溶媒単位重量当り10重量%の固体含量)するかくはん溶液にDSDA 1.56ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんした後、ピリジン4.7ミリモルと無水酢酸4.7ミリモルを添加した。その溶液を24時間かくはんして8mlのNMPで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。ポリイミドを濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、次に減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：m-クレゾール中30.1℃における固有粘度 $[\eta] = 0.68 \text{ dl/g}$ ； $T_g = 320^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{空気} = 540^\circ\text{C}$ ； $T(-5\%) / \text{N}_2 = 515^\circ\text{C}$ 。

#### コポリイミド用1工程法

#### 実施例 20

本例は3, 3' - 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) 4, 4' -ジアミノビフェニル (TFMB) および4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル (DDE) をベースにしたコポリイミドの製造法を説明する。

窒素雰囲気下室温においてイソキノリン0.08g (任意) を含有する9.8gのm-クレゾール中にTFMB0.93ミリモルとDDE0.93ミリモルを含有 (溶媒単位重量当り10重量%の固体含量) するかくはん溶液にBTDA1.86ミリモルを添加した。その溶液を1時間かくはんした後、その溶液を200℃近傍に加熱しその温度に3時間保った。その溶液を室温に冷却後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ添加した。沈殿したコポリイミドを濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、次に減圧下150℃で24時間乾燥した。

共重合体の性質：m-クレゾール中30.1℃における固有粘度 $[\eta] = 0.35 \text{ dl/g}$ ；そしてm-クレゾールおよびp-クロロフェノールに可溶性。

## 実施例21

本例は3, 3' - 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) と、ピロメルト酸二無水物 (PMDA) と2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) 4, 4' -ジアミノビフェニル (TFMB) をベースにしたコポリイミドの製造法を説明する。

室温においてN<sub>2</sub>雰囲気下イソキノリン0.08g (任意) を含有するm-クレゾール8.1g (溶媒の単位重量当り固体含量10重量%) 中にTFMB1.56ミリモルを含むかくはん溶液にBPDA0.78ミリモルを添加した。該溶液を1時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。室温に冷却後、0.78ミリモルのPMDAをそのオリゴマー溶液に添加した。該混合物を200℃近傍に再加熱しその温度を3時間保った。その溶液を环境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した共重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

共重合体の性質：30. 1℃におけるm-クレゾール中の固有粘度 $[\eta] = 2.30 \text{ dl/g}$ ； $T(-5\%) / N_2 = 540^\circ\text{C}$ ；そしてm-クレゾール、p-クロロフェノールに可溶性。

### 実施例 2 2

本例は2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物(BTDA)と、ピロメルト酸二無水物(PMDA)と、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)をベースにしたコポリイミドの製造法を説明する。

室温において $N_2$ 雰囲気下イソキノリン0.08g(任意)を含有するm-クレゾール8.1g(溶媒の単位重量当り固体含量10重量%)中にTFMB1.56ミリモルを含むかくはん溶液に6FDA0.78ミリモルを添加した。該溶液を1時間かくはんした後、200℃近くに加熱して、該温度に3時間維持した。室温に冷却後、そのオリゴマー溶液に0.78ミリモルのPMDAを添加した。その混合物を200℃近傍に再加熱してその温度を3時間保った。その溶液を環

境温度に冷却させた後、10mlのm-クレゾールで希釈し、次に激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加した。沈殿した共重合体を濾過によって収集し、エタノールで洗浄し、減圧下150℃で24時間乾燥した。

共重合体の性質：m-クレゾールおよびp-クロロフェノールに可溶性。

### 実施例 2 3

本例は2, 2'-ジブromo-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(DBBPDA)の製造法を説明する。

磁気かくはんバー、冷却器および添加漏斗を備えた3首、500mlの丸底フラスコにおいて水150ml中にNaOH10.88g(0.272モル)を含有する溶液に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)20.00g(0.068モル)を溶解した。臭素を5工程で行った。第1工程において、前記溶液へ50℃において1.50mlの臭素を徐々に添加した。添加完了後、臭素の大部分が反応するまでその溶液を90℃で加熱した。その混合

体を室温に冷却して、水性水酸化ナトリウムで中和しpHを7.0にした。第2、第3および第4工程では、前記の方法に従って2.00mlの臭素を使用した。第5工程では2.5mlの臭素を使用し、50℃で添加した。その溶液を90℃に加熱して、その温度を1晩保った。その混合体を室温に冷却した後、沈殿物を収集し、濃塩酸で酸性にしpHを2.0にした。その白色沈殿物を集め、乾燥し200℃で真空下1晩加熱した。その材料を240℃で昇華させ、トルエン中で沸騰させジオキサンを添加することによってトルエンとジオキサンの混合物から再結晶させてDBBPDA 6.08g (20%)を得た。

生成物の性質：mp = 249~251℃；<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.15 (s, 2H, 芳香族)、8.64 ppm (s, 2H, 芳香族)；IR (KBr) 1841, 1779 (無水物)、および597 cm<sup>-1</sup> (C-Br)；計算したC<sub>16</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>：C-42.51%、H-0.89%；分析値：C-42.04%、H-0.96%。

#### 実施例24

本例は4-トリフルオロメチルー5-ニトロ-1,2-ジメチルベンゼンの製造法を説明する。

4-ヨード-5-ニトロ-1,2-ジメチルベンゼン50.00g (0.18モル)、ナトリウムトリフルオロアセテート98.00g (0.72モル)、CuI 75.00g (0.39モル)、DMF 400mlおよびトルエン80mlの混合物を窒素流入ピペット、Dean-Stark式トラップおよび機械的かくはん機を備えた3首、1lの丸底フラスコに添加した。その混合物を窒素雰囲気下130℃に加熱した。該Dean-Stark式トラップからトルエン75mlを除去した後、その油浴の温度を170℃に上げ、この温度に6時間保った。その混合物を室温に冷却した後、それを過剰の水に注入し、沈殿物を集めてエーテルで抽出した。溶媒を除去した後、粗製暗褐色の液体35gを得た、それをさらに精製することなく次の還元工程に直接使用した。

生成物の性質：<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.66 (s, 1H, 芳香族)、7.53 (s, 1H, 芳香族)、2.36 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>)；IR (

純) 1522、1347 ( $\text{NO}_2$ )、1151および1136  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$ ) ;  
計算  $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2$  : C-49.32%、H-3.68% ; 分析 C-49.60%  
、H-3.82%。

#### 実施例 25

本例は4-トリフルオロメチル-5-アミノ-1,2-ジメチルベンゼンの製造法を説明する。

粗製4-トリフルオロメチル-5-ニトロ-1,2-ジメチルベンゼン35.0 g、活性炭4.50 g、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.2 gおよびメタノール100 mlを環流下15分間加熱した。次にヒドラジン-水和物(11.7 ml、12.07 g、24ミリモル)を1時間かけて1滴ずつ添加した。その混合物を一晩還流した。該混合物を室温に冷却した後、濾過によってカーボンブラックを除去した。溶媒の除去後、暗褐色の液体を真空下で蒸留して上記化合物を得た。

生成物の性質 :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.14 (s, 1H, 芳香族)、6.53 (s, 1H, 芳香族)、3.69 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ )、2.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )、2.12 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; IR (純) 3502, 3407 ( $\text{NH}_2$ )、1277, 1154, 1124および1109  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$ )。

#### 実施例 26

本例は4-トリフルオロメチル-5-ヨード-1,2-ジメチルベンゼンの製造法を説明する。

濃塩酸100 mlと水100 mlの暖い混合体に4-トリフルオロメチル-5-アミノ-1,2-ジメチルベンゼン34.02 g (0.18モル)を溶解した。その溶液を0℃に冷却後、水30 ml中に硝酸ナトリウム12.74 g (0.18モル)を含有の冷却溶液を滴下して該溶液を10℃以下に保った。濾過によって不溶性物質を除去して透明なジアゾニウム塩溶液を得て、それを10℃で水400 ml中にヨウ化カリウム40.00 g (0.24モル)の溶液を1滴ずつ添加した。その混合体を30分間かくはんし、次に室温に温めた。沈殿物を集めて、エタノールに溶解させ水を加えてエタノール/水から再結晶させて、収率70%、融

点が51～53℃の生成物を得た。

生成物の性質： $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (s, 1H, 芳香族)、7.36 (s, 1H, 芳香族)、2.23 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ;  $\text{IR}$  (KBr) 1298, 1151, 1121および1106  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$ ) ; 計算  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{I}$  : C-36.03%、H-2.69% ; 分析 : C-35.98%、H-2.72%。

#### 実施例27

本例は2, 2'-ビス(トリフルオロ)-4, 4', 5, 5'-テトラメチルビフェニルの製造法を説明する。

4-トリフルオロメチル-5-ヨウド-1, 2-ジメチルベンゼン30.00 g (0.10モル) と、活性化銅25.00 g、およびDMF 85mlの混合体を還流下36時間加熱した。室温に冷却後、該混合体を濾過して銅を除去した。濾

液を過剰量の水に注入し、沈殿物を収集して、エタノールから再結晶させ収率73%、融点114～116℃の生成物を得た。

生成物の性質： $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.00 (s, 2H, 芳香族)、7.45 (s, 2H, 芳香族)、2.33 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )、2.29 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ;  $\text{IR}$  (KBr) 1258, 1164, 1146および1131  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$ ) ; 計算  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_6$  : C-62.43%、H-4.66% ; 分析 : C-62.53%、H-4.73%。

#### 実施例28

本例は2, 2'-ビス(トリフルオロ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(TFBPDA)の製造法を説明する。

2, 2'-ビス(トリフルオロ)-4, 4', 5, 5'-テトラメチルビフェニル6.92 g (0.02モル)、ピリジン240ml、および水40mlの溶液を機械的かくはん機および冷却器を備えた3首、500ml、丸底フラスコに添加した。その溶液を90℃に加熱した。過マンガン酸カリウム28.44 g (0.180ml) を数部に分けて添加した。紫色が溶液に見られなくなった後各部を添加した。その混合物を90℃で6時間かくはんした後、その熱混合物を濾過してM

$\text{MnO}_2$ を除去した。その $\text{MnO}_2$ は熱水で数回洗浄した。混合濾液の溶媒を減圧下で除去して、白色残渣を得、それを水200ml中に $\text{NaOH}$  8.00gを含有する溶液に溶解させた。その溶液に90℃で過マンガン酸カリウム13.60g (0.086モル)を添加した。その混合体を8時間還流した後、該混合体にエタノールを添加することによって過剰の過マンガン酸カリウムを分解させた。濾過によってその熱混合体から $\text{MnO}_2$ を除去し、熱水で洗浄した。混合濾過を濃縮して80mlし、濃 $\text{HCl}$ で酸性にし $\text{pH}=2.0$ にした。白色沈殿物を収集し乾燥して2, 2'-ビス(トリフルオロ)-4, 4'-5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸を与え、次にそれをフラスコ内で真空下200℃に加熱し、最後に240℃で昇華させて白色粉末を得た。

生成物の性質：融点=209~211℃(トルエン)、 $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- $d_6$ )  $\delta$  8.66 (s, 2H, 芳香族)、8.29 ppm (s, 2H, 芳香族)、IR (KBr) 1860, 1797 (無水物)、1251、1171、1146および1126  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$ ) ; 計算 $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_6$  : C-50.25%、H-0.94% ; 分析 : C-49.93%、H-0.91%。

#### 実施例29

本例はテトラ(n-ブチル) 2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボキシレートの製造法を説明する。

Dean-Stark式トラップを備えた首付き、300mlの丸底フラスコに2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物13.81g (0.03モル)、n-ブタノール80ml、トルエン70ml、濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5mlの混合物を添加した。該混合物を還流条件下で1晩加熱した。その溶液を冷却し、水で洗浄そして水から分離した後、溶媒を除去して、無色の粘性液体21.70g (99%)を得た。

生成物の性質：IR (ニート) 1731 ( $\text{C}=\text{O}$ ) および1285  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ) ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.96 (s, 2H, 芳香族)、7.56 (s, 2H, 芳香族)、4.35~4.24 (m, 8H,  $-\text{COO}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) , 1.75~1.64 (m, 8H,  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$



-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、1.50~1.35 (m, 8H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、および0.98~0.87 ppm (m, 12H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。

### 実施例30

窒素流入管、添加漏斗および冷却器を備えた100ml、3首の丸底フラスコに実施例7のジブロモテトラエステル3.56g (5.00ミリモル)、トルエン40ml、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>10ml (0.02モル) およびPd (PPh<sub>3</sub>) 40.35g (0.30ミリモル) を窒素雰囲気下で添加した。その混合体を窒素雰囲気下で20分間激しくかくはんし、エタノール8ml中にフェニルホウ酸1.82g (15.00ミリモル) の溶液を添加した。該混合体を加熱して窒素下で24時間還流した。該混合物を室温に冷却した後、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.5mlを慎重に

重に添加して、その混合物を1時間かくはんした。該混合物を濾過して不溶性物質を除去し、濾液の有機層を水層から分離して、水で数回洗浄した。溶媒を除去して褐色の粘性液体3.07g (87%) を得た。

生成物の性質: IR (ニート) 1726 (C=O)、1288および1242 cm<sup>-1</sup> (C-O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 (s, 2H, 芳香族)、7.46 (s, 2H, 芳香族)、2.13 (t, 2H, 芳香族)、7.00 (t, 4H, 芳香族)、6.51 (d, 4H, 芳香族)、4.36~4.26 (m, 8H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、1.76~1.66 (m, 8H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、1.48~1.34 (m, 8H, -COOH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、および0.99~0.89 ppm (m, 12H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。

### 実施例31

2, 2'-ジフェニル-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の製造法。

実施例8の褐色液体を100mlのフラスコ内のエタノール45ml中にKOH 3.40gと共に溶解した。その溶液を加熱して3時間還流した。白色沈殿物を濾過によって収集し、水に溶解させ、濃塩酸で酸性にさせpH=1.0にした。白

色沈殿物を濾過によって収集し、200℃で1晩乾燥し、270℃において真空下昇華させて淡黄色の粉末1.74 g (90%)を得た。それを次に酢酸/無水酢酸から再結晶させて無水の結晶を得た。

生成物の性質：融点=274~276℃；IR (KBr) 182および1780 cm<sup>-1</sup> (無水物)；<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) δ 8.34 (s, 2H, 芳香族)、7.80 (s, 2H, 芳香族)、7.24 (t, 2H, 芳香族)、7.07 (t, 4H, 芳香族) および6.54 ppm (d, 4H, 芳香族)。

分析組成：C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>の計算値(75.33%-C, 3.16%-H)、分析値(74.88%-C, 3.40%-H)。

### 実施例32

本例は2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(DBBPDA)および2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温で窒素雰囲気下でイソキノリン(任意)0.07 gを含有するm-クレゾール13.1 g(溶媒の単位重量当り10%の固体含量)中にTFMB1.70ミリモルのかくはん溶液にDBBPDA1.70ミリモルを添加した。その溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱しその温度に3時間保った。この時間中、イミド化の水を反応混合体から蒸留させた。その溶液を室温に冷却した後、10mlのm-クレゾールで希釈し、激しくかくはんした95%エタノール1 lへ徐々に添加して、減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：NMPにおける30.0℃での $[\eta] = 3.40 \text{ dl/g}$ ；T<sub>g</sub>(TMA)=330℃；CTE=1.34×10<sup>-5</sup> 1/℃。

### 実施例33

本例は2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(TFBPDA)および2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温で窒素雰囲気下でイソキノリン（任意）0.07 gを含有するm-クレゾール12.7 g（溶媒の単位重量当り10%の固体含量）中にTFMB 1.70ミリモルのかくはん溶液にTFBPDA 1.70ミリモルを添加した。その溶液を3時間かくはんした後、200℃近くに加熱しその温度に3時間保った。この時間中、イミド化の水を反応混合体から蒸留させた。その溶液を室温に冷却した後、10mlのm-クレゾールで希釈し、激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加して、減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：NMPにおける30.0℃での $[\eta] = 4.83 \text{ dl/g}$ ； $T_g$ （TMA）= 330℃； $T(-2\%) / N_2 = 532^\circ\text{C}$ ； $CTE = 1.88 \times 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ；UVデータ：透明性発生=350nm；そして最高透明度=90%。

#### 実施例34

本例は2, 2'-ジフェニル-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（DPBPDA）および2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TFMB）のホモポリイミドの製造法を説明する。

室温で窒素雰囲気下でイソキノリン（任意）0.07 gを含有するm-クレゾール23.0 g（溶媒の単位重量当り10%の固体含量）中にTFMB 3.00ミリモルのかくはん溶液にDPBPDA 3.00ミリモルを添加した。その溶液を50℃で3時間かくはんした後、200℃近くに加熱しその温度に3時間保った。この時間中、イミド化の水を反応混合体から蒸留させた。その溶液を室温に冷却した後、20mlのm-クレゾールで希釈し、激しくかくはんした95%エタノール11へ徐々に添加して、減圧下150℃で24時間乾燥した。

重合体の性質：NMPにおける30.0℃での $[\eta] = 1.87 \text{ dl/g}$ ； $T_g$ （TMA）= 340℃； $T(-5\%) / N_2 = 543^\circ\text{C}$ ； $CTE = 1.98 \times 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ 。

#### 実施例35

本例は2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン

酸二無水物 (DBBPDA)、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) およびピロメルト二無水物 (PMDA) の  
 コモポリイミドの製造法を説明する。

室温で窒素雰囲気下でイソキノリン (任意) 0.15 g を含有する m-クレゾール 33.6 g (溶媒の単位重量当り 10% の固体含量) 中に TFMB 1.968 g (6.15 ミリモル) のかくはん溶液に DBBPDA 1.389 g (3.07 ミリモル) を添加した。その溶液を 2 時間かくはんした後、200℃ 近くに加  
 熱しその温度に 3 時間保った。この時間中、イミド化の水を反応混合体から蒸留  
 させた。その溶液を室温に冷却させた後、DBBPDA 0.278 g (0.61

4 ミリモル)、PMDA 0.536 g (2.458 ミリモル) および m-クレゾール 8.10 g を添加した。その混合体を 2 時間かくはん後、200℃ 近くに加  
 熱してその温度を 3 時間保った。この時間中、イミド化の水を反応混合体から蒸  
 留させた。その溶液を室温に冷却した後、20 ml の m-クレゾールで希釈し、激  
 しくかくはんした 95% エタノール 1 l へ徐々に添加して、減圧下 150℃ で 2  
 4 時間乾燥した。

重合体の性質：NMP における 30.0℃ での  $[\eta] = 3.12 \text{ dl/g}$ 。

上記ジフェニル二無水物をベースにしたポリイミドは表 1 に示した特徴を有す  
 る。

DPBPDA をベースにしたポリイミド

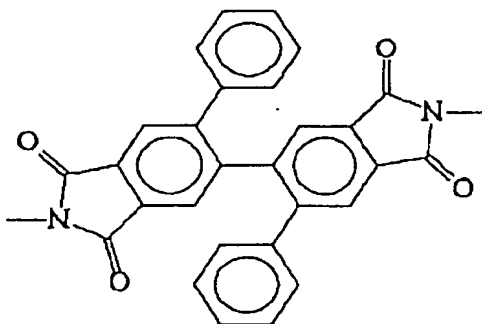
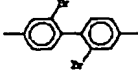
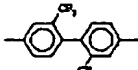
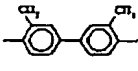


表 1

ジフェニル	$[\eta]$ dl/g (NMP @ 30°C)	$T_g$ (°C) TMA @ 3MPa	5% 重量損失 (°C in N <sub>2</sub> )
	1.81	329	532
	1.87	340	543
	2.38	325	542

## 検討

可溶性ポリイミドの製造法を示して当業者が本発明を実施例できるように多数の実施例を説明したが、前記実施例に特に詳述しなかった他のポリイミドを周知の方法で合成できることは明らかである。一般に、可溶性ポリイミドを製造する原理は、次の刊行物に教示されているように既知である：The general compilation of the "Proceedings of the Symposium on Structure-Solubility Relationships in Polymers", edited by Harris and Seymour, and published by Academic Press in 1977；特に次の論文：The Papers entitled "Structure-Solubility Relationships in Polyimides", by Harris and Lanier, and "Solubility-Struc

ture Study of Polyimides”, by St. Clair, St. Clair and Smith。これらの刊行物に記載されてい教示は、必要な高温特性を維持し乍らポリイミドにおける溶解度を得るために用いられてきた教示に密接な関係がある。

溶解度に及ぼす構造の影響に関係した広範囲の通則は不可能であるが、それらの方法の主なもの（1）主鎖に柔軟又は非対称性、熱安定性結合の導入；（2）重合体の主鎖に沿って大きい極性又は非極性置換基の導入；および（3）2つの二無水物又は2つのアミンの共重合を介した対称性および反復規則性の崩壊を含んだ。最近、置換4, 4'-ジアミノビフェニルを使用することによっても可溶性ポリイミドを製造できることが発見された。かかるジアミンの使用は固体状態においてよくパッキングされないねじれポリイミド側鎖を与える。従って、それらは次の刊行物に教示されているように有機溶媒に容易に可溶化する：1991年12月10日付けハリス（Harris）による米国特許第5, 071, 997号；又ハリスは同時係属出願第08/009, 718号における教示によって次のように補足している。“適当なジアミンと2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物（6F

DA）との混合物は本発明に特に有用なポリイミド（該ポリイミドはケトンおよびエーテルに容易に可溶性である）を生成することがわかった。”

さらに、膜（フィルム）の製造法も技術的に周知であって、例えば溶媒中に約2～12重量%のポリイミドを含む溶液を調製し、基板上に、例えばドクターナイフで薄膜を流延して溶媒を蒸発させる、或いは500～2, 000rpmでの回転コーティング法によって薄膜を製造する予備工程を含む。他の方法も技術的に知られている。

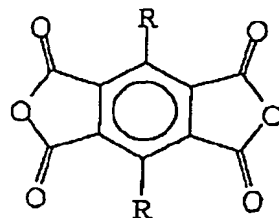
上記フィルム製造法に使用される典型的に有効な溶媒は少なくともフェノール、望ましくは極性非プロトン性溶媒、そして最適にはケトンおよびエーテルを含む。上記溶媒は単に説明のためのものであって、多くの他の溶媒が本発明に使用できる。

重要な工程は、ポリイミド膜をポリアミック酸前駆物質からではなくてイミドの形で可溶性であるポリイミドから流延する工程である。可溶性ポリイミド使用の利点は、膜をこのように作ったときに膜をポリアミック酸前駆物質から作ったときよりも再現性のよい面内配向が得られることである。

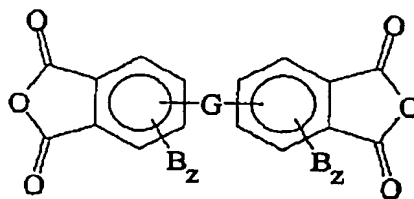
その膜は、典型的に減圧下 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、で1時間、 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ でさらに2時間乾燥し、その試料を $\sim 150^{\circ}\text{C}$ でさらに5時間加熱して乾燥する。上記説明のための例に用いられる時間および温度は合成されるポリイミドの組成に依存し、従ってそれらの条件は調節されることは技術的に周知である。

式(I)、(II)そして望ましくは(X)の二無水物と式(III)のモノ芳香族およびポリ芳香族ジアミンから成る次のポリイミドおよびコポリイミドに対しては次の屈折率が生じる：

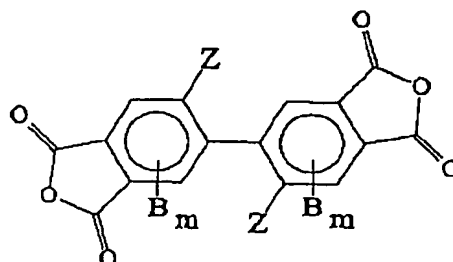
(I)



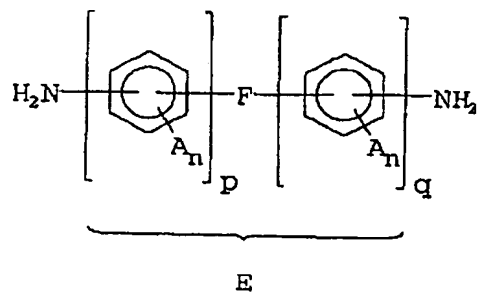
(II)



(X)



(III)



前記式中のR、G、F、Bm、Bz、An、pおよびqは前に示した意味を有し、Eは表I～Vのそれぞれの欄に示したように式(III)のジアミンのアミノ基間の構造を示す(但し、Gがピロメルト酸二無水物であることを示すときを除く)



て、Gは二無水物であって、単に二無水物内のグループGを示さない)。

置換基GおよびFの選択は、重合体主鎖の線状性および剛性に影響を与える能力、従って薄膜における重合体の面内配向に関係する。実際に、面内配向が優れている程、高い面内屈折率を与える。従って、高線状性で高剛性である主鎖は高い負複屈折を示す。

特に、表1は、複屈折に必要な配向を達成するために1軸又は2軸伸張に頼る必要がなく負の複屈折性をもった広範囲のポリイミドおよびコポリイミド膜を製造できることを示す。マーカッシュ・グループG、F、E、B<sub>m</sub>、B<sub>z</sub>、A<sub>n</sub>、P、qおよびRによって示したように、適当なジアミンおよび二無水物を慎重に選択することによって、0.2~20.0 μmと所定の厚さの膜に必要な負の複屈折をもって目的の用途に提供することができる。

表Iに示したポリイミドは、前記実施例に概説した製造法および適当量の反応物質ジアミンおよび二無水物を用いることによって合成された。

表 I

セグメント剛性ロッド・ポリイミドの屈折率

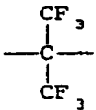

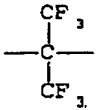
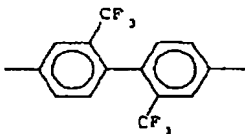
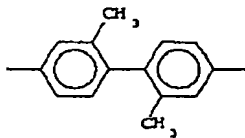
G	L	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
6FDA 	PPD 	1.593	1.568	0.025
6FDA 	TFMB 	1.568	1.522	0.046
BPDA 共有結合	DMB 	1.757	1.600	0.157

表 I (続き)

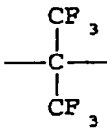
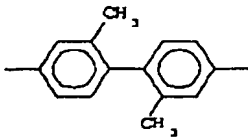
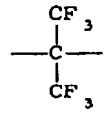
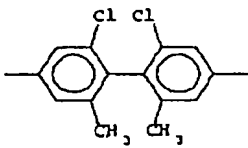
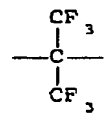
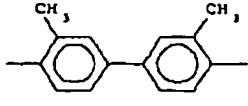
G	E	$n_D$	$n_D$	$\Delta n$
6FDA 	DMB 	1.599	1.559	0.040
6FDA 	DCM 	1.589	1.557	0.032
6FDA 	OTOL 	1.604	1.554	0.050

表 I (続き)

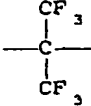
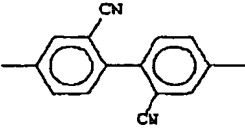
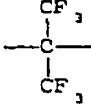
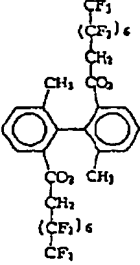
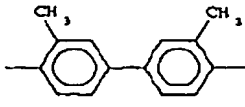
G	E	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
6FDA 	DCB 	1.625	1.578	0.047
6FDA 	C8F 	1.482	1.469	0.013
BPDA 共有結合	OTOL 	1.760	1.611	0.149

表 I (続き)

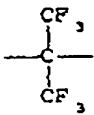
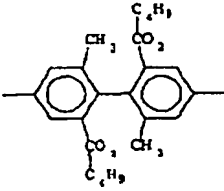
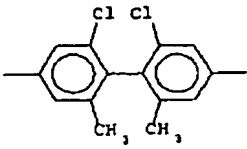
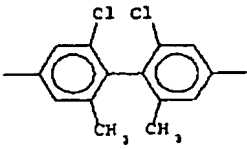

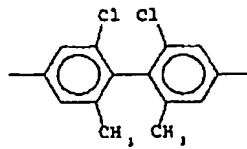
G	I	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
6FDA 	DABMB 	1.593	1.585	0.008
BPDA 共有結合 	DCM 	1.709	1.598	0.112
BTDA 	DCM 	1.683	1.623	0.060

表 1 (続き)

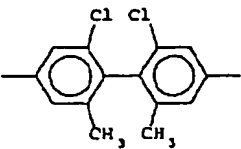
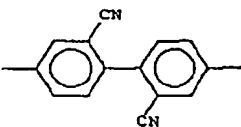
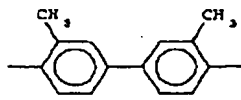
G	E	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
ODPA  —O—	DCM  	1.679	1.633	0.046
BPDA  共有結合	40% DCB  	1.765	1.624	0.141
	60% OTOL  			

表 I (続き)

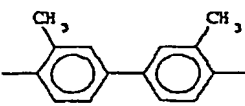
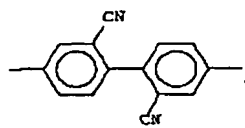
G	L	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA  共有結合	70% OTOL  	1.770	1.609	0.161
	30% DCB  			

表 I (続き)

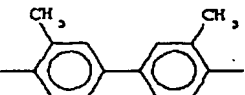
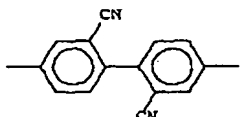
G	E	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA  共有結合	80% OTOL  	1.769	1.606	0.163
	20% DCB  			



表 I (続き)

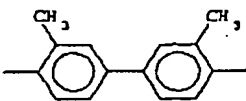
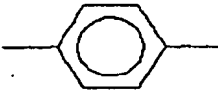
G	L	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA  共有結合	60% OTOL  	1.775	1.600	0.175
	40% PPD  			

表 I (続き)

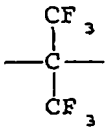
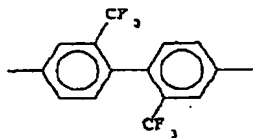
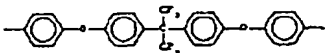

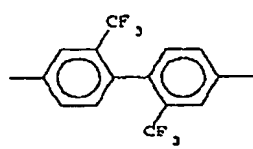
G	E	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
6FDA 	70% TFMB 	1.568	1.535	0.033
	30% BDAF 			
DSDA 	TFMB 	1.617	1.591	0.026

表 I (続き)

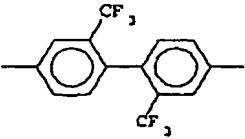
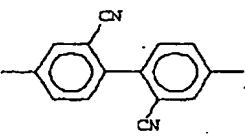
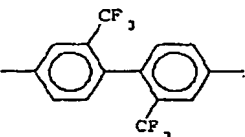
G	E	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA	70% TFMB	1.749	1.550	0.199
共有結合				
	30% DCB	1.639	1.602	0.037
				
OPDA	TFMB	1.639	1.602	0.037
—O—				

表 I (続き)

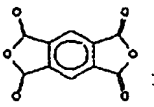
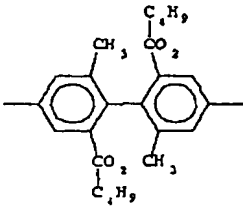
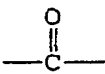
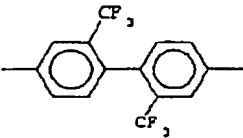
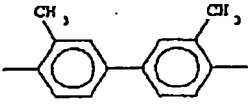
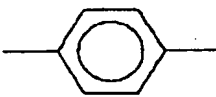
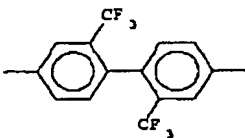
G	E	$n_1$	$n_2$	$\Delta n$
PMDA 	DABMB 	1.632	1.554	0.078
BTDA 	TFMB 	1.656	1.565	0.091

表 I (続き)

G	E	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA  共有結合	70% OTOL  	1.777	1.598	0.179
	30% PPD  			
BPDA  共有結合	TFMB  	1.634	1.540	0.094

適当なジアミンおよび二無水物の慎重な選択によって、所定の厚さの膜の目的の用途に負複屈折値を与えることができる。表IIに示したように、共重合体を介してポリイミドの二無水物の組成を変えることによって、その負複屈折値は、この比率がコポリイミドからホモポリマーへ次の如く変えるときに示されたように、重合体の剛性が小さくなるに伴い変わる：〔(BPDA-TFMB) 0.5 - (PMDA-TFMB) 0.5〕→〔(BPDA-TFMB) 0.7 - (PMDA-TFMB) 0.3〕→〔(BPDA-TFMB) 1.0 - (PMDA-TFMB) 0.0〕。この効果はさらに第1図に示す。

表 II

セグメント剛性-ロッド・コポリイミドの屈折率

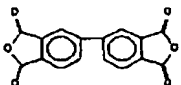
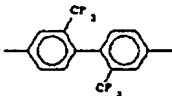
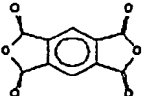
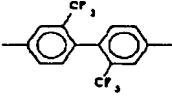
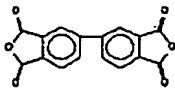
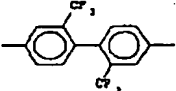
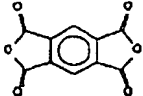
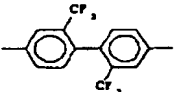
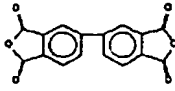
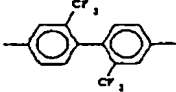
二無水物	ジアミン	比率 o	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
BPDA 	TFMB 	50%	1.694	1.514	0.180
PMDA 	TFMB 	50%			

表 II (続き)

二無水物	ジアミン	比率	$n_x$	$n_y$	$\Delta n$
BPDA 	TFMB 	70%	1.674	1.547	0.127
PMDA 	TFMB 	30%			
BPDA 	TFMB 		1.634	1.540	0.094

前記表に示したものと同一の組成の一連の変化によってさらに示したように、主鎖の剛性はPMDAの増量に伴い増し、それは面内配向を増し、従って表IIIに示したように膜の負複屈折値を高める、その場合該組成はコポリイミドからホモポリマーへと次のように変わる：〔(BPDA-TFMB) 0.5 - (PMDA-TFMB) 0.5〕→〔(BPDA-TFMB) 0.7 - (PMDA-TFMB) 0.3〕→〔BPDA-TFMB) 1.0 - (PMDA-TFMB) 0.0〕。表IIIのCTEは熱膨張係数である。

表 III

セグメント剛性ーロッド・コポリイミドの屈折率

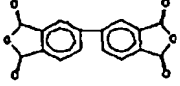
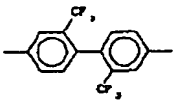
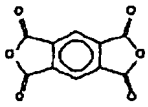
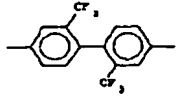
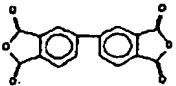
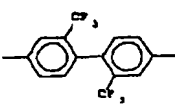
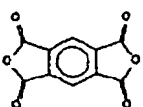
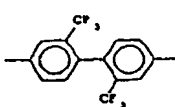
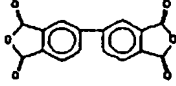
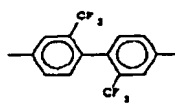
二無水物	ジアミン	比率	T <sub>g</sub>	CTE x10 <sup>-5</sup>	Δn
BPDA 	TFMB 	50%	340°C	1.38	0.180
PMDA 	TFMB 	50%			



表 III (続き)

二無水物	ジアミン	比率	T <sub>g</sub>	CTE x10 <sup>-6</sup>	Δn
BPDA 	TFMB 	70%	318°C	2.62	0.127
PMDA 	TFMB 	30%			
BPDA 	TFMB 	100%	290°C	6.98	0.094

屈折率の測定値に及ぼす二無水物内の基Gの効果を表IVに示す（この場合のポリイミドのジアミン成分は同一そして二無水物は変わる）。表に示したように、二無水物官能価間の剛性および線状性が低下する。すなわち、表の上から下へ移動すると、膜の最終の負複屈折値が低下し、それによってポリイミドの目的の用途への改質ができる。

表 IV  
負複屈折に及ぼす G の効果

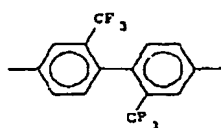
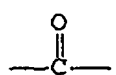
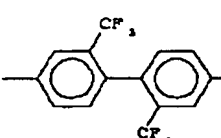
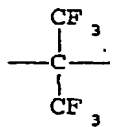
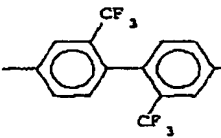
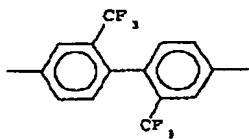
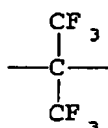
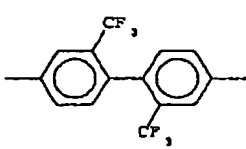
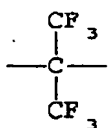
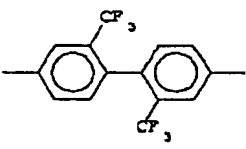
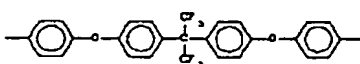
G	E	$n_o$	$n_e$	$\Delta n$
BPDA  共有結合	TFMB  	1.634	1.540	0.094
BTDA  	TFMB  	1.639	1.576	0.063
6FDA  	TFMB  	1.568	1.522	0.046

表 IV (続き)  
負複屈折に及ぼすGの効果

G	E	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
ODA  —O—	TFMB  	1.639	1.602	0.037

対応する方法でポリイミドのジアミンの剛性および線状性を変えることによって、表Vに示したように対応する効果を見ることができ、それによって目的の用途に合ったポリイミドの改質をすることができる。コポリイミドに1次質ジアミンBDAFを含むことによつて、重合体主鎖の剛性を下げ、それにより負複屈折の観測値が低下している。

表 V  
負複屈折に及ぼす E の効果

G	E	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
6FDA 	TFMB 	1.567	1.525	0.042
6FDA 	70% TFMB 	1.566	1.535	0.030
	30% BDAF 			

本発明のジアミン中の置換基  $A_n$  の種類および位置は、表VIに示したように負複屈折に可測の効果を有する。表示の如く、ジアミンの芳香環上の2および2'の位置上の置換基、例えば  $CF_3$  から  $CH_3$  に替えることによって、高陰性のハロゲンフッ素は水素よりも膜の負複屈折値に大きな効果を有する。さらに、置換基

をかなりコンパクトなメチル基からバルキーなアキルエステルに置換することによって、ポリイミド膜の負複屈折測定値に著しい影響を与える。

表 VI

膜の負複屈折に及ぼす  $\Delta n$  の効果

二無水物	ジアミン	2-	2'-	6-	6'-	$\Delta n$
6FDA	TFMB	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	---	---	0.046
6FDA	DMB	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	---	---	0.040
6FDA	DMBMB	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.008

最後に、表VIIに示したように、ポリイミドのジアミン成分が1-環から2-環に増す、すなわち、主鎖がより剛性に作られる場合の主鎖の剛性効果を比較する。

表 VII

ポリイミド膜の負複屈折値

二無水物	ジアミン	$\Delta n$
1-ring		
6FDA	PPD	0.025
2-rings		
6FDA	TFMB	0.046

今まで検討した結論の実証を第5図および第6図に示す、この場合の広角X-線回折(WAXD)パターンは(BPDA-TFMB) 0.5-(PMDA-TFMB) 0.5コポリイミドに対する透過および反射モードで得て、赤道および子午線方向に沿って高配向繊維から得たパターンと比較した。この高配向繊維はChengら(Cheng, Wu, Eashoo, Shu and Harris in Polymer, 32, 1803-1810 (1991))の教示を用いて得た。それらの結果は、規則化構造におけるC-軸が膜表面に平行であることを

示している。鎖の剛性および線状性の観点から、この面内配向を結晶のC-軸から分子鎖軸へ広げるのは自然である。

この外挿の妥当性はフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光法によって研究した。指紋振動数は一般に対称および逆対称伸縮および面内および面外変角振動モードによって同定される。例えば、 $1778\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は対称および逆対称伸縮振動を示し、 $738\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯はカルボニル基の面内および面外変角振動を示す。これらのモードは偏光赤外線を利用して連鎖配向の研究に使用できる。伸縮帯 ( $1778\text{ cm}^{-1}$ ) はイミドの面に沿って、従って連鎖方向に平行に遷移モーメント・ベクトルを有するが、カルボニル基 ( $738\text{ cm}^{-1}$ ) の面内および面外変角はイミドの面に垂直な遷移モーメント・ベクトルを有する。実際に、この遷移ベクトルが膜表面に垂直完全整列すると、偏光赤外線の吸光度は観察されない筈である。第8図に示すように、コポリイミド膜の $738\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯は比較的弱い (0.14、任意単位) が $1778\text{ cm}^{-1}$ 帯 $738\text{ cm}^{-1}$ 帯の約2.5倍と強い。弱い $738\text{ cm}^{-1}$ 帯の観測は、膜のイミド環が膜表面に完全に平行でないことを意味する。PMDA-TFMB組成の増加に伴うこの吸収率吸光度の低下は連鎖の剛性および線状性の増大から生じる面内配向の増大を示す。

第9図も透過電子顕微鏡法および電子回折法による面内配向を示す。この図には、過マンガン酸カリウム/リン酸溶液中での腐食後のBPDA-TFMB薄膜を示す。フィブリル形組織がはっきりしている。電子回折パターンは、結晶のC-軸がフィブリルの方向に平行であることを示し、面内配向を示す。示されたことは、負複屈折性をもったポリイミドおよびコポリイミド薄膜の改質能である。それらの教示によって、当業者は重合体の主鎖の剛性、連鎖線状性および連鎖対

称性に影響を及ぼす基を選択することにより面内配向度の制御、それによる負複屈折量を制御することができる。

少なくとも2個のベンゼン環を用いたこれまでの全ての二無水物において、二無水物環は置換されなかった。予想外だったことは、置換基はポリイミド膜の負複屈折に影響を及ぼすのみならず、ポリイミドの溶解度に強い影響を及ぼすことがわかったことである。

表IXは、ベンゼン環上の置換基が式(II)に示すように、さらに詳しくは、置換基が2および2'の位置にあるときに式(X)に示すように、式(III)のジアミンと共に変わる場合のポリイミド膜の負複屈折に及ぼす置換基の影響を示す。

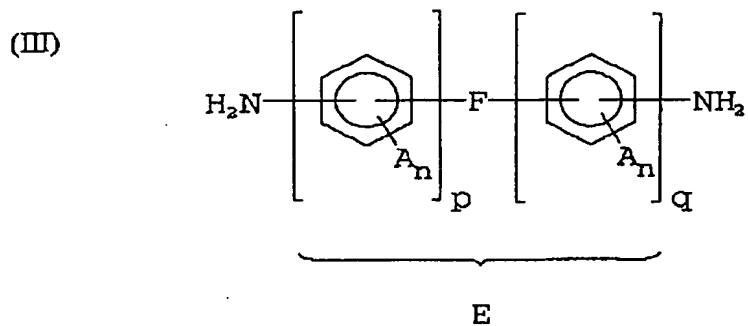
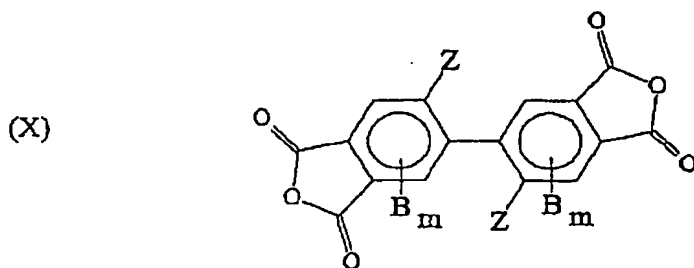
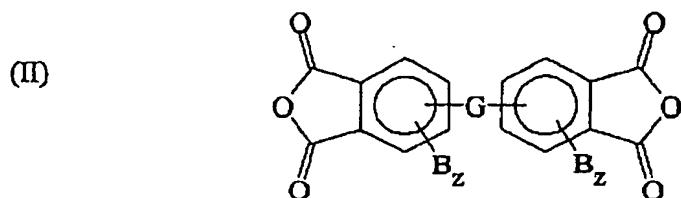
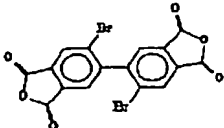
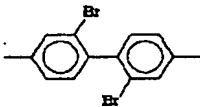
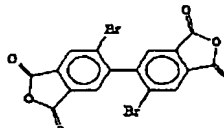
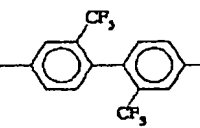
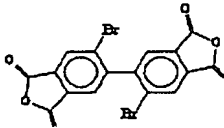
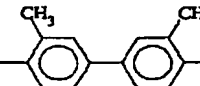
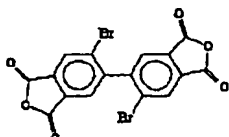
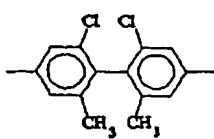
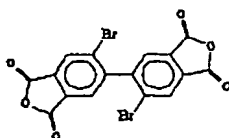
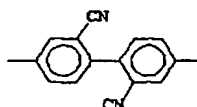
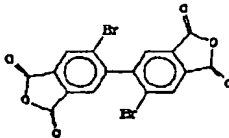
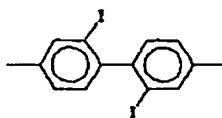
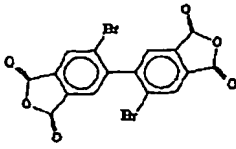
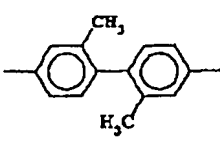
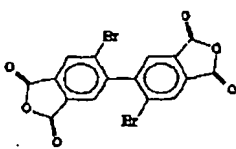
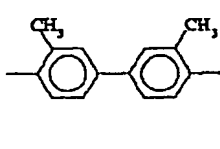
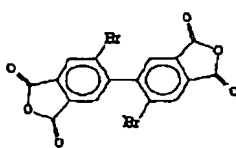
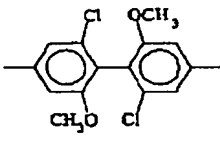


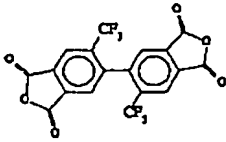
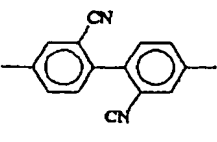
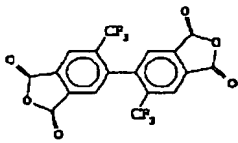
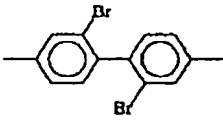
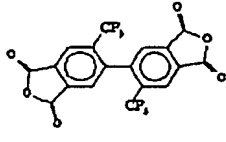
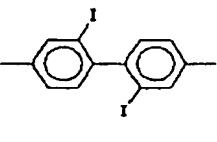
表 IX  
二無水物に及ぼす  $A_n$  の効果

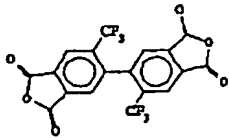
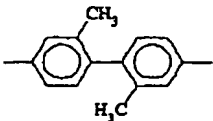
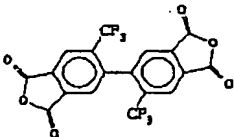
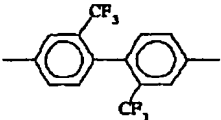
二無水物	ジアミン	$n_1$	$n_2$	$\Delta n$
		1.722	1.633	0.089
		1.633	1.558	0.075
		1.704	1.622	0.082



二無水物	ジアミン	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	$\Delta n$
		1.674	1.604	0.070
		1.711	1.623	0.088
		1.737	1.653	0.084

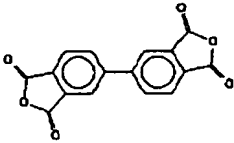
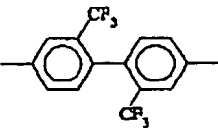
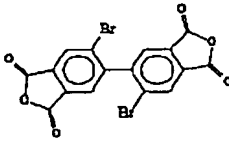
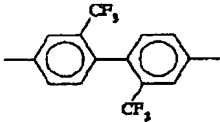
二無水物	ジアミン	$n_D$	$n_D$	$\Delta n$
		1.700	1.604	0.096
		1.704	1.622	0.082
		1.676	1.603	0.073

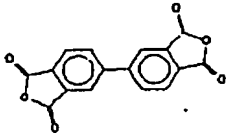
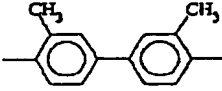
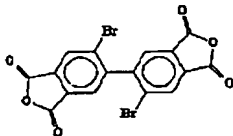
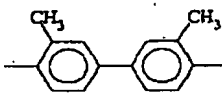
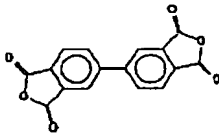
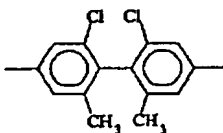
二無水物	ジアミン	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	$\Delta n$
		1.615	1.549	0.066
		1.622	1.549	0.073
		1.633	1.573	0.060

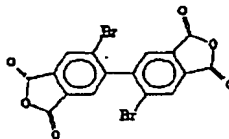
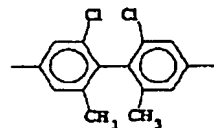
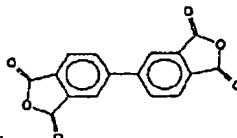
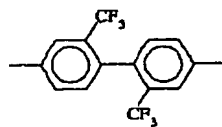
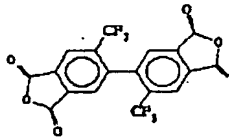
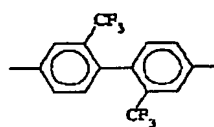
二無水物	ジアミン	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
		1.599	1.525	0.074
		1.562	1.497	0.065

ここに示されていることは、ジアミンのベンジル環のみならず二無水化物のベンジル環に置換基を提供することによってポリイミド膜の負複屈折値をさらに変える能力である。表Xは、この付加的環置換が非置換二無水物類似体と比較したときにいかに負複屈折値に影響を及ぼすかを示す。

表 X  
置換対非置換二無水物の比較

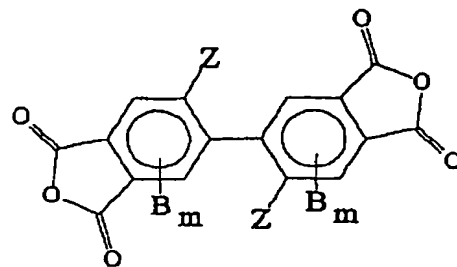
二無水物	ジアミン	$n_D$	$n_D$	$\Delta n$
		1.634	1.540	0.094
		1.633	1.558	0.075

二無水物	ジアミン	$n_D$	$n_D$	$\Delta n$
		1.760	1.711	0.149
		1.704	1.622	0.082
		1.709	1.598	0.112

二無水物	ジアミン	$n_D^{25}$	$n_D^{25}$	$\Delta n$
		1.674	1.604	0.070
		1.634	1.540	0.094
		1.562	1.497	0.066

結果について予期しなかったことは、特に置換が2および2'の位置で生じるときに最終ポリイミドの溶解度が二無水物のベンジル環上の置換によって著しく高くできることである。これは表X Iに示す、二無水物は式(X)で示される：

(X)



この場合  $n$  は零そして  $Z$  は表 X I に定義されている、ジアミンは式 (XVI) で示す (式中の  $B_1-8$  は表 X I および X II に定義されている) :

(XVI)

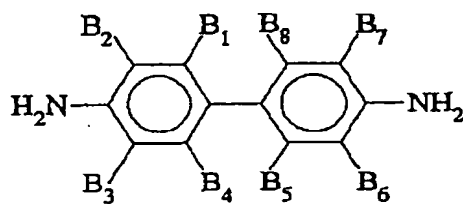




表 XI  
ポリイミドの溶解度

Z	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>7</sub>	B <sub>8</sub>	アセトン	THF	DMF	DMSO	DMAc	NMP
CF <sub>3</sub>	Cl	-	-	-	Cl	-	-	-	S	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	Br	-	-	-	Br	-	-	-	S	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	I	-	-	-	I	-	-	-	S	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>	-	-	-	S	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	I	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	CH <sub>3</sub>	-	I	I	I	S	S	S
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	Cl	CH <sub>3</sub>	-	-	Cl	S	S	S	S	S	S
CF <sub>3</sub>	Cl	-	OMe	-	Cl	-	OMe	-	S	S	S	S	S	S
Ph	Br	-	-	-	Br	-	-	-	I	S	S	S	S	S
Ph	CF <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>	-	-	-	I	S	S	S	S	S
Ph	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	CH <sub>3</sub>	-	I	I	I	I	S	S
H	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I	I	I	I	I

表 X I I  
ポリイミドの溶解度

	Z	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>7</sub>	B <sub>8</sub>	B <sub>9</sub>	B <sub>10</sub>	アセトン	THF	DMF	DMSO	DMAC	NMP	Phenolic solvents
1	Br	Cl	-	-	-	-	Cl	-	-	-	-	I	S	S	S	S	S	S
2	Br	Br	-	-	-	-	Br	-	-	-	-	I	S	S	S	S	S	S
3	Br	I	-	-	-	-	I	-	-	-	-	I	S	S	S	S	S	S
4	Br	CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	S	S	S	S	S	S	S
5	H	CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	I	I	I	I	I	I	S
6	Br	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	I	S	S	S	S	S	S
7	Br	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I	I	S	S	S	S
8	Br	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	I	S	S	S	S	S	S
9	Br	Cl	-	OMe	-	-	Cl	-	OMe	-	-	I	S	S	S	S	S	S
10	H	Cl	-	OMe	-	-	Cl	-	OMe	-	-	I	I	I	I	I	I	S

二無水物の2、2'の位置に置換基を付加的に配置することによるポリイミド可溶化能の意味は、表IIIの列4に記載のポリイミドの溶解度の比較(B<sub>1</sub>=B<sub>5</sub>=CF<sub>3</sub>およびZ=Br)によって容易にわかる。ジアミンと二無水物の両方の2、2'の位置に2個の置換基をもったポリイミドはアセトン、THF、DMF

、DMSO、DMAcおよびNMPのような溶媒に可溶性である。Zが存在せず、列5に示した同族体のポリイミドはフェノール溶媒のみに可溶性である。

さらに、表IIIの列9に示した2個の置換基をもったポリイミド ( $B_1 = B_5 = C_1$ 、 $B_3 = B_7 = OCH_3$  および  $Z = Br$ ) はTHF、DMF、DMSO、10 DMAc およびNMPに可溶性である。列10に示したZが存在しない同族列のポリイミドはフェノール溶媒を除く全ての有機溶媒に不溶性である。

### 液晶補償板

第2図は、米国特許第5, 196, 953号の教示に従って作ったツイスト・ネマチック透過形の通常白色の液晶ディスプレイ (LCD) の横断面側面図である。該ディスプレイは偏光子層52、検光子層46、それらの間に配置されネマチック相の液晶材料から成る液晶層44を含む偏光子および検光子は、記号48 (図の面における偏光方向を示す) および41 (図面に直交する偏光方向を示す) によって示すように、常時白色ディスプレイの場合にはそれらの偏光方向を相互に90° 配向している。第1の透明電極15と第2の透明電極14は、液晶層間電源16によって電圧を印加できるように液晶層の両表面に接して配置される。その液晶層はさらに一對のガラス板18と20の間にはさまれる。液晶層44に近いガラス板18と18の内表面は、バフ研磨などで物理的に処理される。基板22と24は上記ディスプレイ層に支持構造を与える。

液晶ディスプレイ技術においては周知のように、液晶層44の材料がネマチック相で、ガラス板18と20の内表面がバフ研磨されそのバフ研磨方向に直角に配向されているとき、液晶材料のダイレクタ  $n$  は、無印加電圧時に、ガラス板18に近接する層からガラス板20に接する第2の主表面の層の領域においてバフ研磨方向に整列する傾向がある。その結果、印加電圧が存在しないときに、入ってくる被偏光光は液晶層を通過する間に90° 回転する。ガラス板および液晶層

が偏光子48および検光子41のような直交偏光子の間に配置されると、偏光子48によって偏光されてディスプレイを通過する光 (光線26で例示) は検光子41の偏光方向に整列し、従って検光子41を通過する。しかし電極18と20に十分な電圧が印加されると、印加電界によって液晶材料のダイレクタは電界と

平行に整列される傾向にある。液晶材料がこの状態にあると、偏光子 48 を通された光（光線 28 で示す）は検光子 41 によって消される。従って、印加された電極対はディスプレイの暗領域を与え、一方電界を印加されないディスプレイの領域を通る光は照明領域を与える。液晶ディスプレイ技術において周知のように、所定の組合せで活性化された適当なパターンの電極をこのように利用して英数字やグラフ情報を表示することができる。

ディスプレイの偏光子層と検光子層間に多層薄膜補償板 30 を配置して広範囲の視角に渡って液晶ディスプレイの視覚特性を向上させている。補償板 30 は第 1 の屈折率をもった第 1 の系列層と該第 1 系列層と交互に配置の第 2 の屈折率をもった第 2 の系列層を含む。該第 1 および第 2 の屈折率並びに第 1 および第 2 系列の層の厚さの値は、該多層の位相リタデーションが液晶層の位相リタデーションと大きさが同じで符号が逆になるように選ぶ。多層 30 の拡大図を第 3 図に横断側面図で示す。この図は第 1 の厚さ  $d_1$  をもった第 1 の系列層 32、34、36 …… および第 2 の厚さをもった第 2 の系列層 38、40、42 …… を示す。光学薄膜の当業者は理解されるように、本発明の概念を効果的に説明するために、層の厚さは多層の中間部に破線で示したように実際の多層の寸法よりも誇張されている。

以上説明した望ましい実施態様は第 1 および第 2 の光学材料から成る 2 系列の交互層を有する多層補償器を含むが、多層補償器の概念は同様に 3 種以上の材料の周期層構造並びに特定材料の種々の層の厚さが異なる多層にも適用できる。さらに、本発明の概念は反射形並びに透過形の液晶ディスプレイにも適用できる。

これまでに認識されなかったことは、補償器 30 内で負複屈折薄膜の組成を本発明のポリイミドにできること、それを必要な負複屈折値に変えられること、必要な配向を得るために伸張に頼る費用がないこと、さらにサワイアのような無機質の複屈折結晶製する必要がないことである。

本発明から利益を得ることができる別の型の液晶ディスプレイはスーパーツイスト・ネマチックセルであり、これは電圧応答特性を示し簡単な多重化によるアドレッシングを可能にし、それによって活性マトリックス・アドレッシングに伴

う高価で製造困難性を回避する。スーパーツイスト構成はネマチック液晶材料にキララル添加物をドーピングして総ねじれ角 $270^\circ$ のセルを与えることによって得られる。スーパーツイスト・ネマチックセルは典型的に常時黒の機器構成に使用され、しばしば常時黒のディスプレイに上記補償技術を用いる。しかしながら、かかるセルは常時白モードで動作させることもできる、そしてかかる常時白のスーパーツイスト・ディスプレイは本発明の多層補償板の付加によって視角の分野でも有利である。その上、本発明の補償機構は、動作の一部としてホメオトロピック整列状態を用いる全ての液晶ディスプレイに広く応用できる。例えば、強誘電のような他のタイプの液晶ディスプレイは、本発明によりC-軸対称を示す整列状態において広い視角を得ることによって改善することができる。

本発明の別の実施態様において、第4図は米国特許第5, 138, 474号の教示に従って作った液晶ディスプレイの斜視図を示す。該ディスプレイは液晶セル10、それぞれ正および負の固有複屈折値をもった膜7、8、を含む構造を有し、2枚の偏光シート1、9の間に対向して保持される。さらに、液晶セル10は2枚の基板2、6、2つの透明電極3、5、および該電極の間に保持された液晶層4を含み、膜7と8は液晶セル10と観察者の側に設けられる偏光シート9の間に挿入される。

前記のように、負の固有複屈折薄膜層は負の固有複屈折性を有する重合体の少なくとも1軸方向に伸張させた膜にする必要がなく、むしろその負屈折薄膜層を本発明のポリイミドすることができる、そしてそれは必要な負複屈折値に変えることができ、かつ必要な配向を達成するために伸張法に頼る必要がない。

本発明は能動マトリックス・ディスプレイ集中してきたが、本発明をそれに限定する必要はない。実際に、能動および受動ディスプレイ領域の両方を有する液晶ディスプレイに等しく適用できる、該能動領域は典型的に二色性又は他の液晶の選択的付勢によって提供され、受動領域はマスクによってつくられる。能動および受動領域の両方を有するディスプレイ・セルの1例は米国特許第5, 130

827号に開示されている。能動および受動マトリックス成分の別の例は米国特

許第 5, 128, 782 号に見られる。完全に受動ディスプレイ領域を組み込むディスプレイはこの発明の 1 部である。

米国特許第 5, 130, 827 号において検討され、第 10 図に示したように、受動および能動ディスプレイ領域を有する液晶ディスプレイは一般に 70 で示す。該ディスプレイ 70 はアーチ状固定素子バークラフ部 72 とデジタル読取り部 73 を含み、両者は能動マトリクスディスプレイである。該ディスプレイはさらにパラメーター確認マーキング 74、測定マーキング 76 のパラメーター単位、およびバーマーキング 78 を含み、それらは全て受動である。示した特定の表示はエンジンの入口タンビン温度 (ITT) °C を示す。温度が変化すると、正確な温度表示をするためにアーチ状バークラフ部 72 とデジタル読取り部 73 が変化する。受動表示部 74、76 および 78 は変わらない。ディスプレイの能動部 72、73 と受動部 74、76 および 78 は共に第 4 図に示した後部光源 11 によって照らされる。

第 11 図において液晶ディスプレイセルは参照番号 80 で総称する。周知のように、該セルは前面ガラス板 81 と背面ガラス板 82 から成る。ガラス板 81 と 82 は互に一定の間隔を有し、その 2 枚のガラス板の間にシールビード 83 が密閉キャビティ 84 を形成する。キャビティ 84 は二色性の液晶混合体を充てんされる。そして複数の電極 86 がアーチ状バークラフ・パターンに配列され、第 2 の、複数の電極 88 が 3 つの 8 字パターンに配列される。使用時、電極 86 はトレース 87 によって付勢されて ITT のアーチ状バークラフ読取りを与え、電極 88 はトレース 89 によって付勢されて ITT のデジタル数字の読取りを与える。二色性の液体はキャビティ 84 内に拘束されて、ディスプレイの全領域より実質的に小さい能動領域を与える。

ディスプレイの残部はディスプレイの全領域の実質部を占める受動領域 91 である。該受動領域は二色性液体を含まないディスプレイ領域として定義できる。第 2 のシールビード 93 は、第 2 のキャビティ 94 を設けるためにディスプレイの外周部の回りに設けて前後のガラス板 81 と 82 を一緒に固定する。場合によって第 2 のキャビティ 94 に指標に調和した流体を充てんして指標調和流体の領

域および2つのシールビード領域に83と93（しばしば透明である）の領域における外観が均一であるディスプレイを提供することが望ましい。しかしながら、第2のキャビティ94に指標調和流体を使用することは任意であって、必要ならば省略できる。別の実施態様において、第2のキャビティ94は着色の光透過性流体を充てんしてディスプレイの受動部に色を与えることができる。

第12図は、第11図の液晶セルと併用できるマスク100を示す。マスク100は矩形カットアウト（切抜部）101、アーチ状カットアウト102、マーキング74、76および78、および不透明バックグランド部106から成るカットアウト101および102は、マスク100を液晶セル80の前面ガラス板へ配置したときに第8図の素子88および第11図に示した液晶セル80のアーチ状バググラフ素子86にそれぞれ整合した配置される。マーキング74、76および78は密閉キャビティ84の外周を越えてディスプレイの受動領域と整合される。トレース87および89の一部および全部はマスクのマーキング74、76および78と整合するが、トレースは周知の如く透明であり、従って背面光源111からの光はディスプレイの受動領域を通過してマーキング74、76および78を照明する。マスクのマーキングは、必要に応じて透明のまま又は着色することができる。1例として、数字マーキング76とパラメーター確認マーキングを白、点96と97の間のバー・マーキング78を緑、そして点97と98の間の厚い黄マーキングそして点98と99間の厚い赤マーキングにすることができる。マスクの不透明バックグランド領域106は、マーキング部74、76および98にコントラストがある限り黒又は必要な全ての色にすることもできる。

第13図はハウジング108から取り外した液晶ディスプレイのダイヤル表示器の分解斜視図である。マスク100は液晶ディスプレイセル80の前面ガラス81に隣接配置され、トランスフレクタ110は背面ガラス隣接して配置される。トランスフレクタ110は、液晶ディスプレイの前面から入る光が反射して該液晶ディスプレイを通過する反射モード又はトランスフレクタ110がその後に配置のランプ111用光拡散器である受動モードにおいて液晶ディスプレイセル80用光拡散器として作用する。

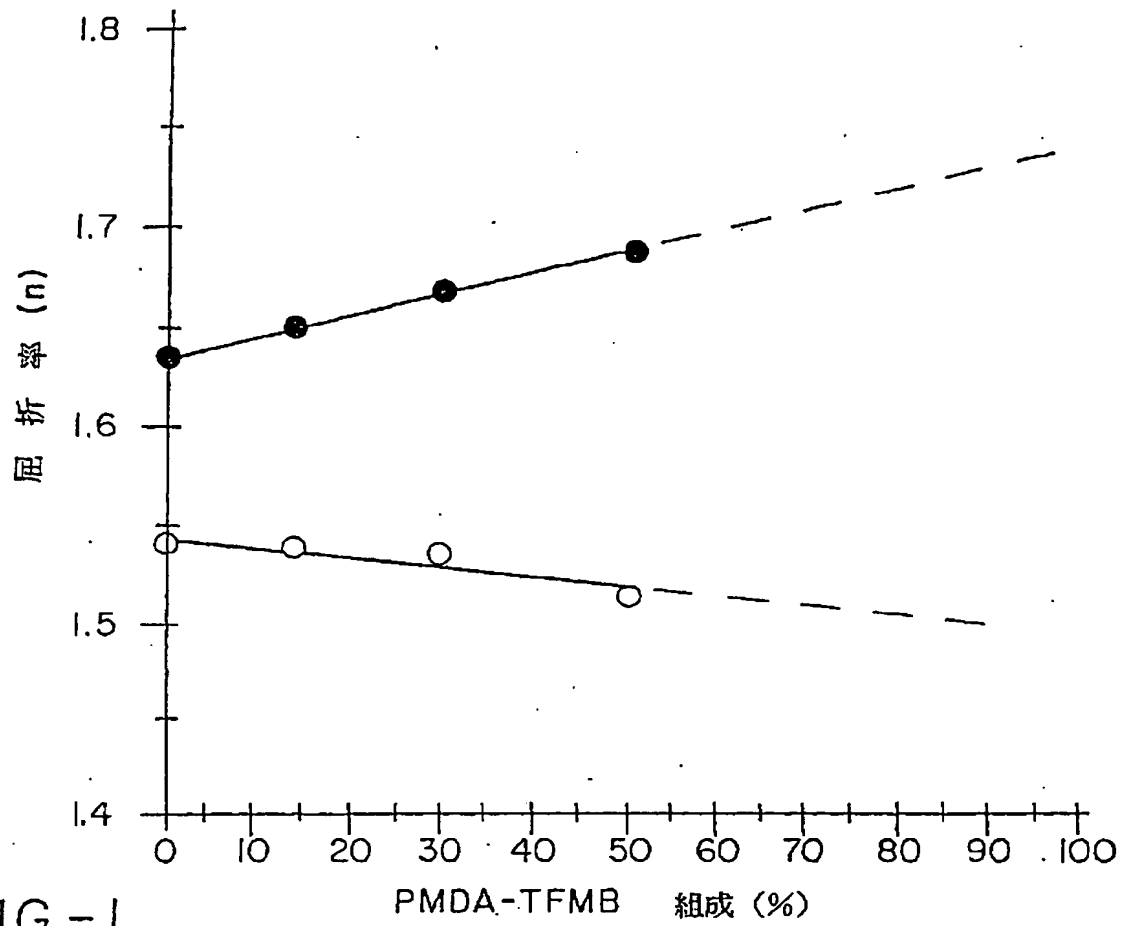
図示のマスク 100 は液晶ディスプレイ 80 の前面に配置されているけれども

フアントム外郭線 118 で示したようディスプレイとトランスフレクタ 110 間の液晶ディスプレイの後面に配置することもできる。いずれの位置においても、マスクは不透明な領域 106 におけるトランスフレクタ 110 からの光を遮断し、光をマーキング部 74、76 および 78 そしてカットアウト部 101 と 102 を通過させる。カットアウト 101 および 102 に現われるトランスフレクタ 110 からの光はさらに中央キャビティ 84 内の二色性液晶によって制御される。このように、カットアウト 101 と 102 に現われる情報は変わるが、マーキング部 74、76 および 78 に現われる情報は変わらない。本発明の使用により、別のパラメーター表示のために別のマスク 100 で同一のアーチ状バーグラフ電極 86 およびデジタル数字電極 88 を使用できる。

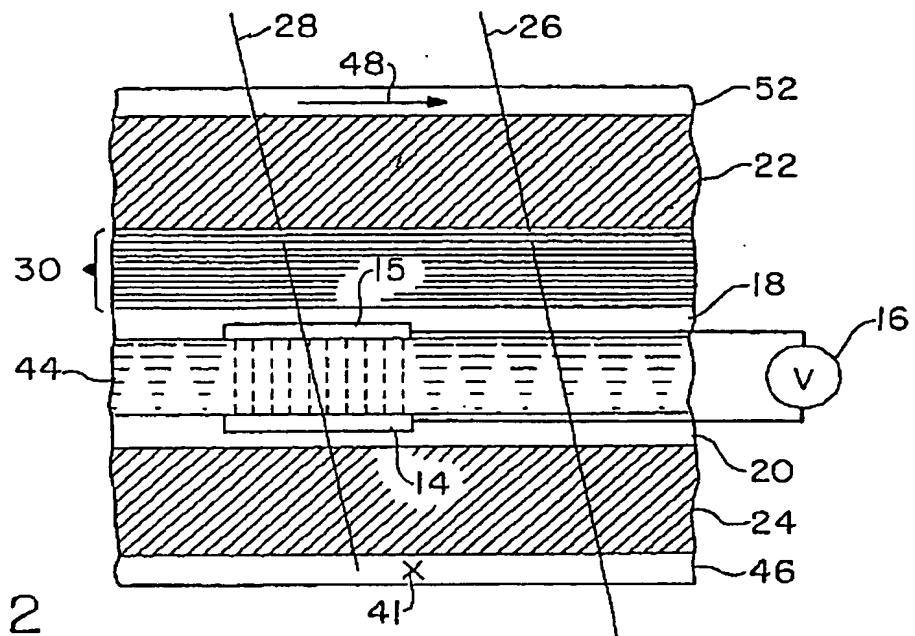
以上好適な実施態様によって本発明を記載したが、本明細書を読み理解することによって本願明細書および請求の範囲内において種々の改良および変更がありうることは明らかである。



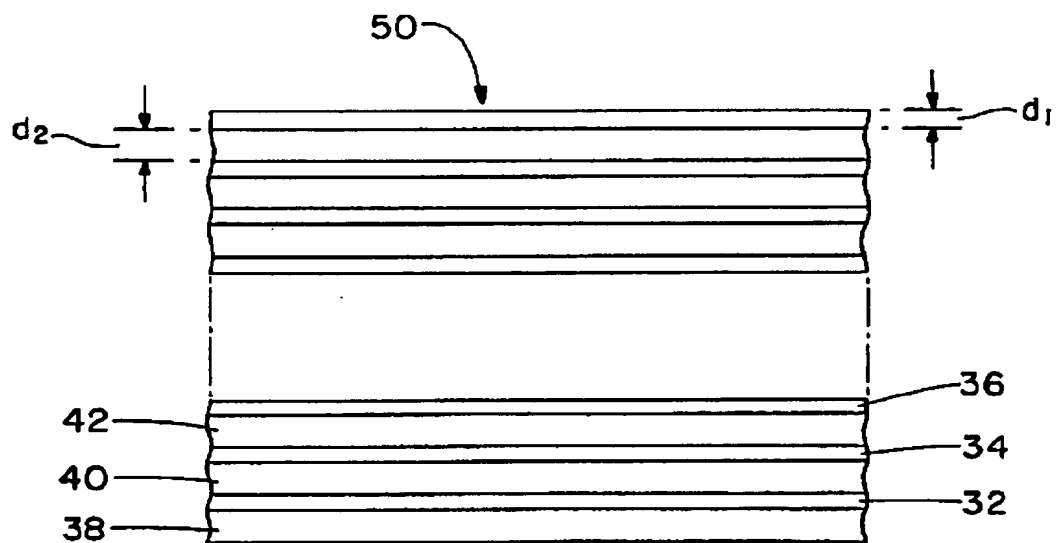
【図1】

FIG.-1

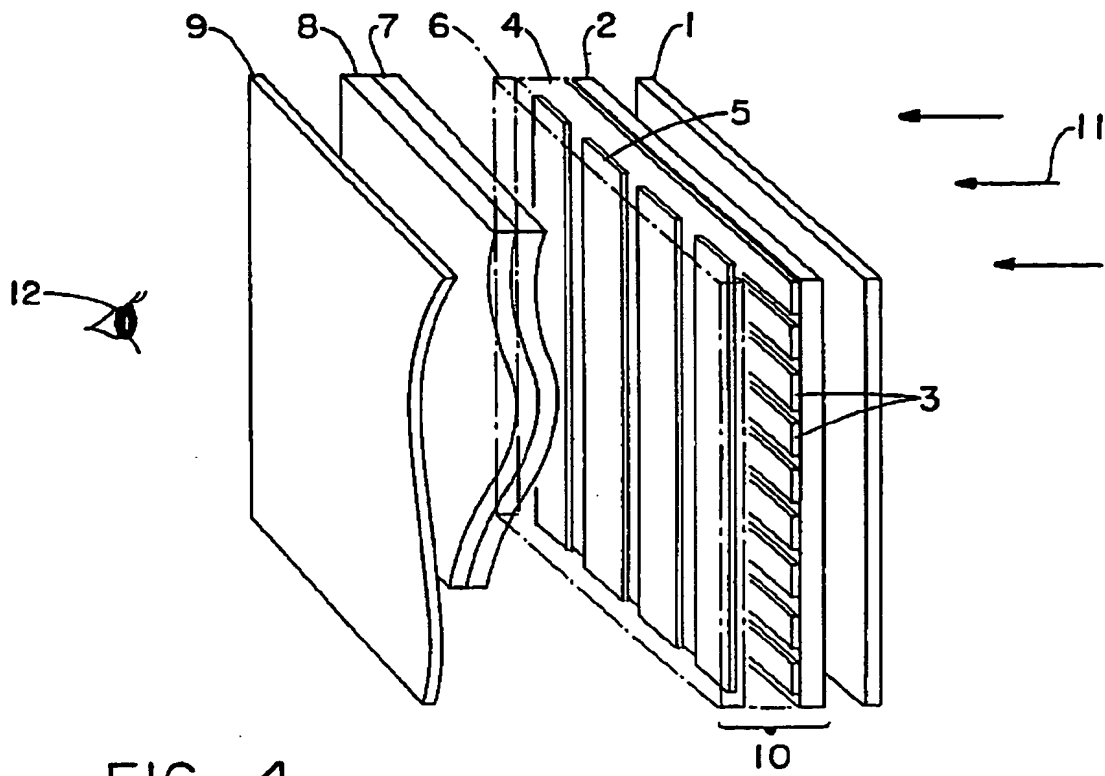
【図2】

FIG.-2

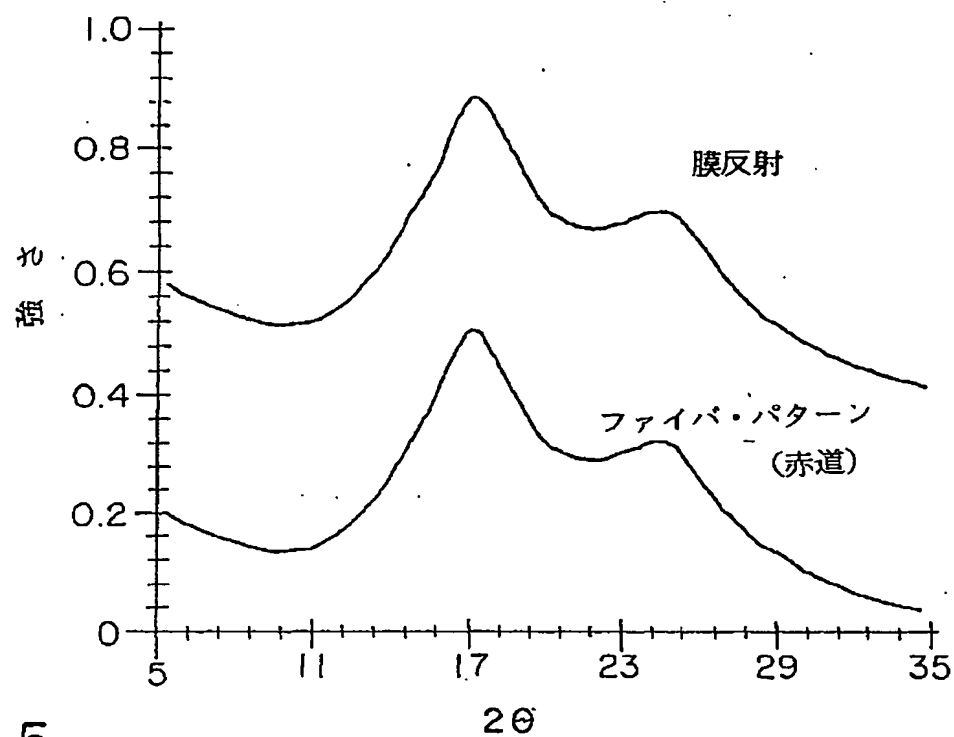
【図3】

FIG.-3

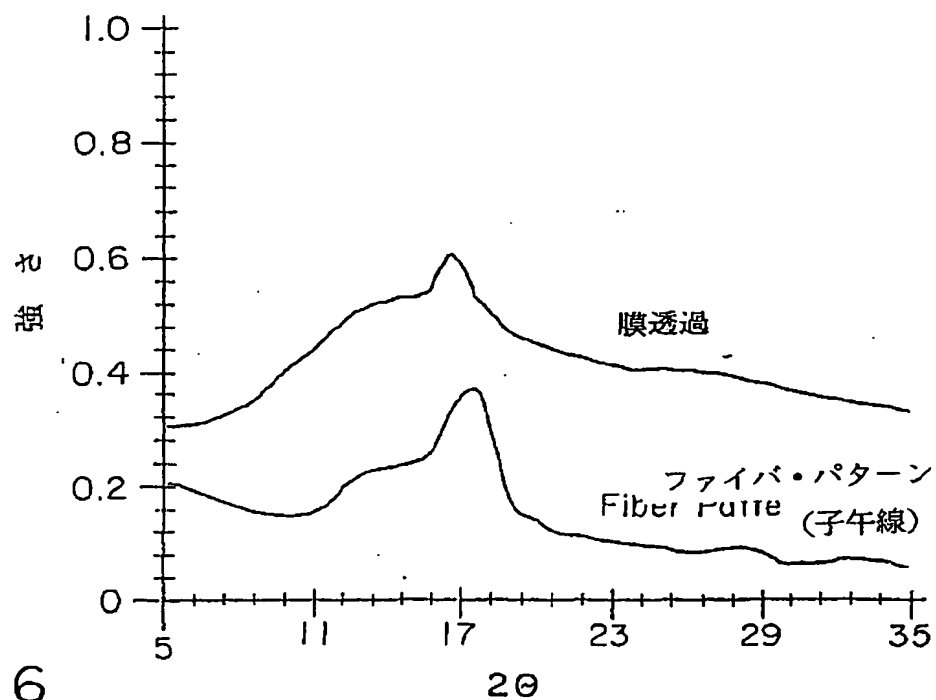
【図4】

FIG.-4

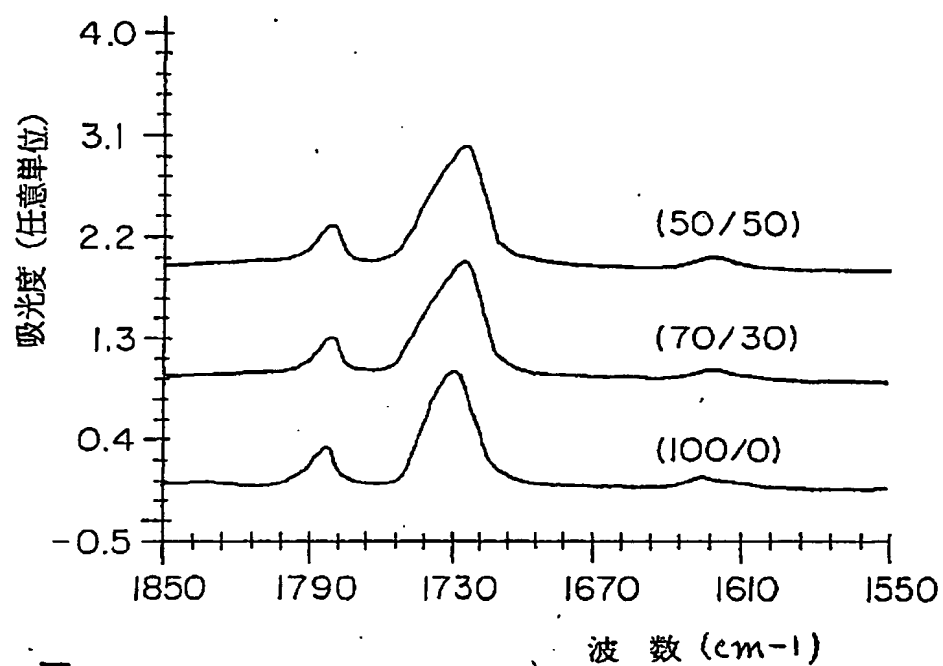
【図5】

FIG.- 5

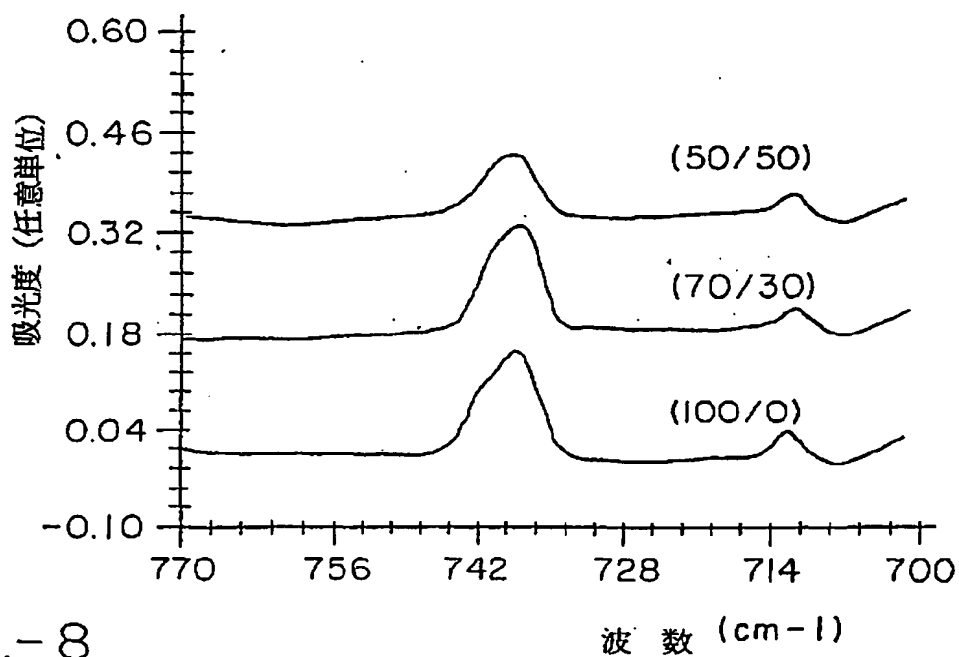
【図6】

FIG.- 6

【图7】

FIG.-7

【图8】

FIG.-8

【図9】

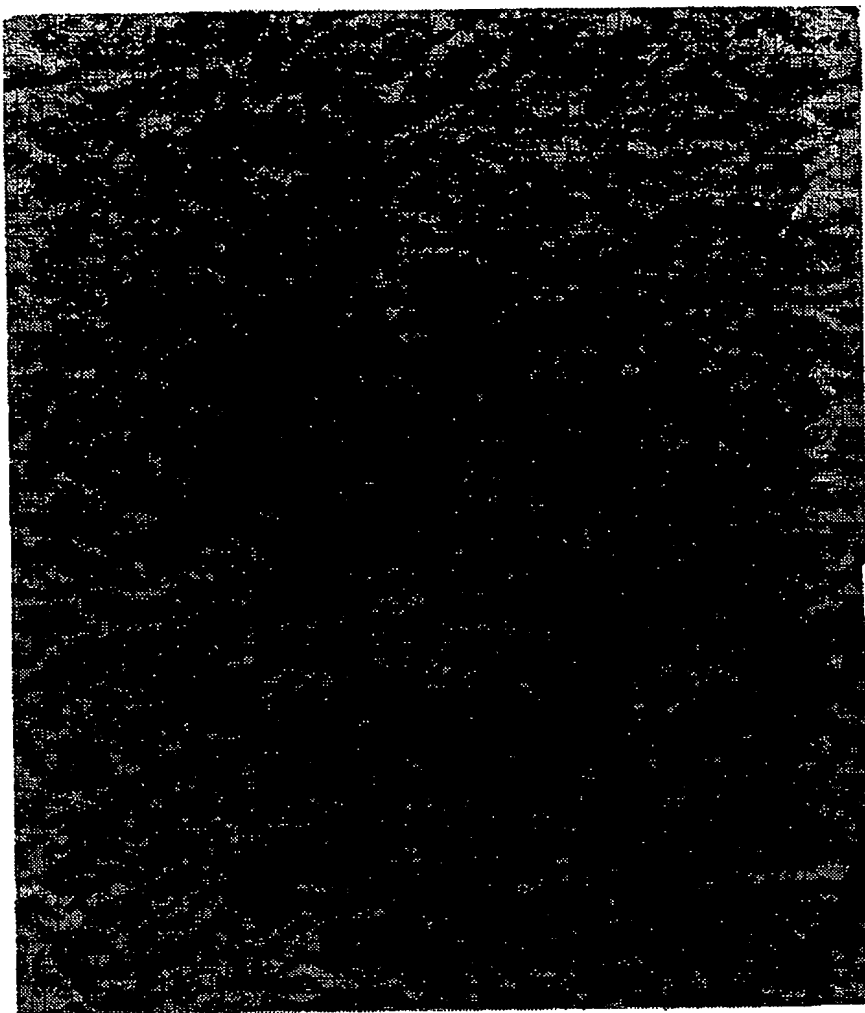
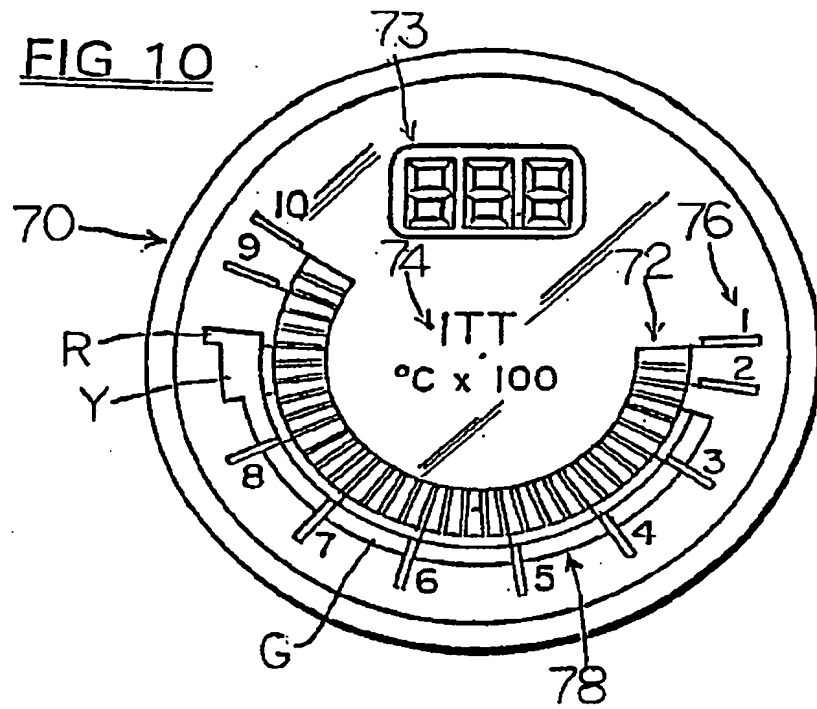
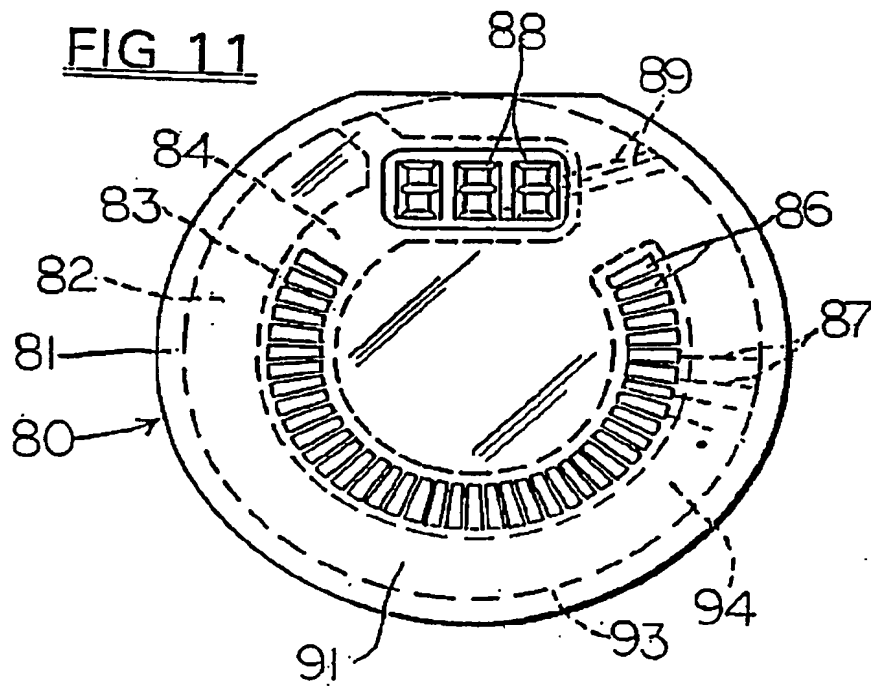


FIG.-9

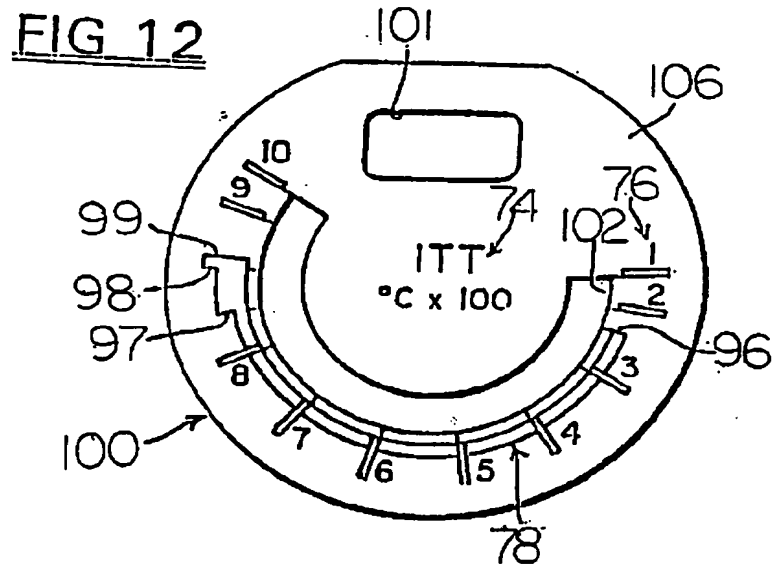
【図10】



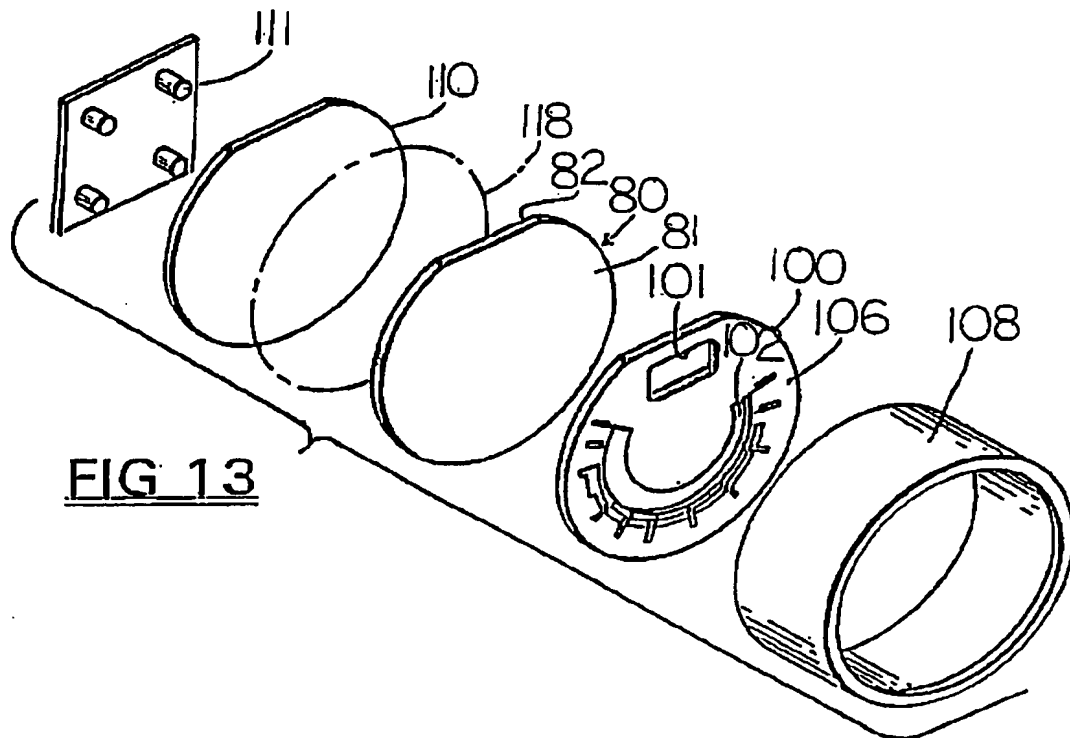
【図11】



【図12】



【図13】





【図 14】



FIG 14

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/04445

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(5) : C08G 69/26, 73/10; G02F 1/133, 1/137, 1/13; G02B 5/30 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 528/125, 128, 172, 173, 174, 185, 188, 220, 229, 331, 353; 428/473.5, 1; 359/63, 73, 93; 350/347R, 339R Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 5,071,997 (HARRIS) 10 December 1991, see column 2, lines 3-68; column 4, lines 16-56; columns 5-7; columns 11-12; column 13, lines 1-24; claims 1-22.	1-18
Y	US, A, 5,189,538 (ARAKAWA) 23 February 1993, column 1, lines 44-68; column 3, lines 1-68; column 4, lines 1-68.	1-25(1), 25(2), 27-35
Y	US, A, 5,196,953 (YEH et al.) 23 March 1993, see abstract; columns 1-9; claims 1-9.	1-25(1), 25(2), 27-35
Y	US, A, 5,138,474 (ARAKAWA) 11 August 1992, abstract: column 2, lines 20-68; column 3, lines 1-68; column 4, lines 1-68; columns 5-7; claims 1-6.	1-25(1), 25(2), 27-35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 JUNE 1994		Date of mailing of the international search report JUL 12 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer PATRICIA HIGHTOWER Telephone No. (703) 308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .ional application No.  
PCT/US94/04445

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US; A, 4,889,412 (CLERC et al.) 26 December 1989, abstract; claims 1-14.	1-25(1), 25(2), 27-35
A	US, A, 4,957,349 (CLERC et al.) 18 September 1990, see abstract; claims 1-6.	19-25(1), 25(2), 27-35
Y	US, A, 4,973,137 (KOZAKI) 27 November 1990, see abstract; column 1, lines 16-68; columns 2-4; claims 1-11.	19-25(1), 25(2), 27-35
A	US, A, 4,984,874 (YAMAMOTO et al.) 15 January 1991, see abstract; claims 1-3; column 4, lines 40-68; column 5, lines 28-68; column 6, lines 1-68.	19-25(1), 25(2), 27-35
A	US, A, 4,852,976 (SUZUKI) 01 August 1989, abstract; column 3, lines 15-35; column 7, lines 67-68; column 8, lines 1-68; columns 9-26.	19-25(1), 25(2), 27-35
A	Polymer Preprints, Volume 29, Number 1, June 1988, (CEBE et al.) "OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF AROMATIC POLYIMIDES", see pages 130-131.	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/04445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
US CL :

528/125, 128, 172, 173, 174, 185, 188, 220, 229, 351, 353; 428/473.5, 1: 359/63, 73, 93; 350/347R, 339R

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), AU, BB, BG, BR, B  
Y, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR  
, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, LV, MG, MN, M  
W, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE  
, SK, UA, UZ, VN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ ~~REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY~~

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**